

I. *Beobachtungen über den Einfluss der Krystallflächen auf das reflectirte Licht, und über die Intensität des ordentlichen und außerordentlichen Strahls; von F. E. Neumann.*

Die bisherigen Untersuchungen über die Einwirkung der Krystallflächen auf das reflectirte Licht beschränkten sich auf den Einfluss, den dieselben bei der vollständigen Polarisation des Lichts durch Reflexion ausüben. Schon Malus richtete hierauf seine Aufmerksamkeit, aber Brewster erst entdeckte denselben. Er fand, dass der Winkel der vollständigen Polarisation beim Kalkspath abhängig sey von der Lage der reflectirenden Ebene in Beziehung auf die Axe, und von der Lage ihres Hauptschnittes in Beziehung auf die Reflexionsebene; er fand ferner, dass, wenn die reflectirende Oberfläche mit einer Flüssigkeit bedeckt ist, die Polarisationsebene des vollständig polarisirten Strahls nicht mit der Reflexionsebene zusammenfalle, sondern gegen diese unter einem kleineren oder gröfseren Winkel geneigt sey, der, bei einer Bedeckung der natürlichen Bruchfläche des Kalkspathes mit Cassiaöl, bis 90° steigen kann (*Ph. Transact.* 1819). Weiter geführt ist die Kenntniss dieser Phänomene erst in der neueren Zeit. Hr. Dr. Seebeck hat den Einfluss der optisch einaxigen Krystalle auf die vollständige Polarisation durch sehr genaue Beobachtungen so weit verfolgt, dass der Einfallswinkel, unter welchem derselbe stattfindet, hier eben so sicher im Voraus bestimmt werden kann, wie bei unkrystallinischen Körpern dies durch das Brewster'sche Gesetz geschieht (*Pogg. Annal.* Bd. XXI S. 290 und Bd. XXII S. 126). Zugleich

entdeckte Seebeck, daß die von Brewster aufgefundenen Abweichung der Polarisationssebene von der Reflexionsebene auch dann schon stattfindet, wenn der Lichtstrahl unmittelbar aus der Luft auf die Krystallfläche fällt (Pogg. Annal. Bd. XXI S. 290 und Bd. XXVIII S. 276).

Durch Fresnel's Untersuchungen über die Modificationen, welche das Licht durch Zurückwerfung und Brechung an *unkrystallinen* Körpern erfährt, wurde zugleich ein allgemeinerer Gesichtspunkt für die Erscheinungen der vollständigen Polarisation durch Reflexion an krystallinen Körpern eröffnet, nämlich diese als einen besonderen Fall abzuleiten aus der Lösung folgenden Problems: *Wenn ein polarisirter Lichtstrahl auf die Oberfläche eines Krystalls fällt, die Intensität des reflectirten Strahls, die Lage seiner Polarisationssebene und die Intensitäten der beiden gebrochenen Strahlen zu bestimmen.* In diesen Annalen, Bd. XXXX S. 497, habe ich ein Verfahren angegeben, diese Forderung in jedem einzelnen Fall durch Beobachtung zu lösen, und dieß Verfahren durch eine kleine Reihe von Beobachtungen erläutert. Eine theoretische Lösung des Problems in seiner ganzen Ausdehnung habe ich in einer der Berliner Academie vorgelegten Abhandlung ¹⁾ gegeben.

Die Principien, von denen ich dabei ausgegangen bin, unterscheiden sich von denjenigen, welche Fresnel in seiner erwähnten Abhandlung zum Grund gelegt hat, vorzüglich darin: 1) daß ich annehme, die Richtung der Oscillation liege in der Polarisationssebene, 2) daß ich in allen brechenden Medien eine gleiche Dichtigkeit des Lichtäthers voraussetze, die Brechung also allein durch die Verschiedenheit der Elasticität hervorgebracht ansehe. Die numerischen Resultate, welche

- 1) Ueber den Einfluß der Krystallflächen bei der Reflexion des Lichtes, und über die Intensität des gewöhnlichen und ungewöhnlichen Strahls. Besonders abgedruckt aus den Abhandlungen der Academie zu Berlin. In Commission bei Dümmler.

ich aus meinen Formeln abgeleitet habe, stimmten so vollkommen mit den Beobachtungen von Seebeck über die vollständige Polarisation, daß ich an der Zulässigkeit der zum Grunde gelegten Principien nicht zweifelte. Da indess der Fall der vollständigen Polarisation ein zu besonderer der Reflexion ist, und aus ihm sich auch Nichts in Beziehung auf die Intensitäten der gebrochenen Strahlen schliessen liefs, glaubte ich die Richtigkeit der Resultate, zu welchen ich gekommen war, durch die Uebereinstimmung derselben mit Beobachtungen, die sich über andere Fälle, als die der vollständigen Polarisation, erstreckten, noch beweisen zu müssen. Diefs ist die Absicht der Beobachtungen, welche ich hier mittheilen will.

Zuerst werde ich das Instrument beschreiben, mit dem die Beobachtungen angestellt sind.

HH, Fig. 1 Taf. I, ist ein horizontaler Kreis, der sich um seine verticale Axe *AA* dreht. Auf diesem Kreis ist ein verticaler Kreis *VV* befestigt; er besteht aus zwei concentrischen Scheiben, deren innere sich in der äusseren dreht; die innere trägt eine kleine Vorrichtung mit zwei rechtwinklich drehbaren Bewegungen, die bestimmt ist, den Krystall *K* zu tragen und eine seiner Ebenen parallel mit der Ebene des verticalen Kreises *VV* zu stellen. Auf den Krystall *K* fällt ein dünnes Lichtbündel, welches durch die beiden kleinen centralen Oeffnungen *oo'* des horizontal liegenden Rohres *RR* gegangen ist, und herrührt von der dahinter stehenden Lampe *L*. Dieses Lichtbündel wird durch eine von der Oeffnung *o* befestigte Turmalinplatte polarisirt. Das Rohr *RR* kann in seiner Hülse *ll* gedreht werden, und die Drehung wird gemessen durch den am Rohr befestigten Kreis *TT*. — Der Zweck dieses Instruments ist leicht ersichtlich. Es sey eine Ebene *E* des Krystalls *K* parallel mit der Ebene des verticalen Kreises *VV* gestellt, es sey ferner durch Drehung seines inneren Ringes der Hauptschnitt der Ebene *E* in eine horizontale Lage ge-

bracht, ferner der horizontale Kreis HH so gedreht, daß die Ebene des Kreises VV rechtwinklich stehe gegen die Axe oo des Rohrs RR , und endlich sey das Rohr RR in seiner Hülse so gedreht, daß die Turmalinaxe vertical stehe. Diefs ist die normale Stellung des Instruments; das Lichtbündel oo ist jetzt horizontal polarisirt, und fällt senkrecht auf die Krystallebene E . Wird nun der horizontale Kreis HH um den Winkel φ gedreht, der innere Ring des verticalen Kreises VV um den Winkel ω , endlich der Turmalinkreis um den Winkel α , so fällt jetzt ein im Azimuth α polarisirter Lichtstrahl oo unter dem Einfallswinkel φ auf die Krystallebene, und das Azimuth der Einfallsebene ist ω . Diefs zu erreichen, ist der Zweck des Instruments. Die normale Stellung desselben erfordert also 1) daß der Kreis VV parallel mit der Axe AA ist; diefs wurde in hinlänglicher Schärfe erreicht durch Spiegelung an einem kleinen Parallelspiegel, der statt des Krystalls K an den Halter befestigt worden; 2) daß die Krystallebene E parallel mit der Ebene des Kreises VV sey, wovon man sich überzeugt, indem gegen die Krystallebene ein kleines Fernrohr gerichtet wird, und man ein von ihr reflectirtes Bild sich nicht verrücken sieht, wenn der innere Kreis um 180° gedreht wird. 3) Um den Hauptschnitt der Ebene E in eine Lage, die senkrecht auf die Axe AA ist, zu bringen, stelle ich zuerst eine natürliche Kante des Krystalls parallel mit der Axe AA , welches, wie an einem Goniometer, mittelst des eben erwähnten kleinen Fernrohrs geschieht, und drehe dann den inneren Kreis von VV , um den Winkel, den diese Kante mit dem Hauptschnitt bildet. 4) Um die Ebene des Kreises VV senkrecht gegen das Rohr zu stellen, bringe ich an den Kreis TT , nachdem die Linie oo als Drehungsaxe des Rohrs berichtigt ist, einen Arm AB , Fig. 2 Taf. I, der in seinem Ende eine kleine Oeffnung B trägt; die Kreise HH und TT drehe ich so

lange, bis ich durch die Oeffnung B den vom einfallenden Lichtbündel oo herrührenden, durch die Ebene E des Krystalls reflectirten Lichtbündel BC sehe; alsdann drehe ich den Kreis TT etwa um 180° , so daß B in B' fällt, drehe den Kreis HH , so weit bis ich in B' wiederum den reflectirten Strahl $B'C$ sehe. Die mittlere zwischen diesen beiden Stellungen des Kreises HH ist diejenige, bei welcher eine durch die Axe des Rohrs oo mit AA' parallele Ebene senkrecht steht auf der Ebene des Kreises VV . Wenn bei diesen beiden Stellungen des Kreises HH der Kreis TT sich gerade um 180° gedreht erweist, so steht oo senkrecht auf der Axe AA , und also senkrecht auf der Ebene des Kreises VV in seiner mittleren Stellung. Die Richtung des Rohrs muß also so lange verändert werden, bis die erforderliche Drehung desselben aus AB in $A'B'$ 180° beträgt. Wenn $2h$ die Drehung des Kreises HH , und $2D$ die Drehung des Kreises TT bezeichnet, und man α die Abweichung der Neigung des Rohrs oo gegen die Axe AA von der rechtwinklichen nennt, so findet zwischen diesen Größen die Relation statt, $tg \alpha = -tg h \cos D$.

5) Was endlich die Einstellung des Turmalins betrifft, so wird diese dadurch erreicht, daß man diejenige Stellung beobachtet, bei welcher der ungewöhnliche Strahl verschwindet in dem in K befestigten Krystalle, wenn dessen Hauptschnitt in der Einfallsebene liegt.

Das auf die Krystallebene fallende Licht erleidet gewisse Modificationen, welche Functionen sind von seinem Polarisations-Azimuth, seinem Einfallswinkel, und vom Azimuth der Einfallsebene. Für diese Functionen, z. B. Intensität der gebrochenen Strahlen, oder Polarisations-Azimuth des reflectirten Strahls etc., sollen gewisse Werthe beobachtet werden. Ich werde die zu beobachtende Function mit $F(\varphi, \omega, \alpha)$ bezeichnen, wo φ den Einfallswinkel, α das Azimuth der Einfallsebene, ω das Azimuth der Polarisationssebene bedeuten. Es sey

für diese Function bei den am Instrument abgelesenen Gröfsen φ , ω , α der Werth B beobachtet; diese abgelesenen Werthe von φ , ω , α sind aber noch mit den nach der Berichtigung des Instruments übriggebliebenen Fehlern behaftet, und es seyen ihre wahren Werthe $\varphi + \Delta\varphi$, $\omega + \Delta\omega$, $\alpha + \Delta\alpha$, alsdann hat man:

$$B = F + \frac{dF}{d\varphi} \Delta\varphi + \frac{dF}{d\omega} \Delta\omega + \frac{dF}{d\alpha} \Delta\alpha.$$

Es handelt sich nun darum, durch eine schickliche Combination der Beobachtungen die Glieder, welche $\Delta\varphi$, $\Delta\omega$, $\Delta\alpha$ enthalten, zu eliminiren.

Bei einaxigen Krystallen, auf welche sich die folgenden Beobachtungen bis jetzt allein beziehen, verändert F seinen Werth nicht, wenn man ω und α verwandelt in $-\omega$ und $-\alpha$; nimmt man nun an, dafs die Ebene des Krystalls wirklich mit der Ebene des Kreises VV parallel gestellt sey, und dafs das Lichtbündel oo durch Drehung des Rohrs RR seine Richtung nicht verändert, so verwandelt sich $\Delta\omega$ und $\Delta\alpha$ in $-\Delta\omega$ $-\Delta\alpha$ für eine Beobachtung B' , welche durch Drehung der Kreise VV und TT in entgegengesetzter Richtung bei $-\omega$ und $-\alpha$ angestellt wird; die vorhergehende Gleichung wird also in diesem Falle seyn φ , $-\omega$, $-\alpha$:

$$B' = F + \frac{dF}{d\varphi} \Delta\varphi - \frac{dF}{d\omega} \Delta\omega - \frac{dF}{d\alpha} \Delta\alpha.$$

Nun kann man eine dritte und vierte Beobachtung anstellen, für welche F unverändert bleibt, nämlich bei $\omega + 180$ und $-\varphi$, und bei $180 - \omega$ und $-\varphi$. Diese beiden Beobachtungen, die ich mit B'' und B''' bezeichnen will, geben:

$$B'' = F - \frac{dF}{d\varphi} \Delta\varphi + \frac{dF}{d\omega} \Delta\omega + \frac{dF}{d\alpha} \Delta\alpha$$

$$B''' = F - \frac{dF}{d\varphi} \Delta\varphi - \frac{dF}{d\omega} \Delta\omega - \frac{dF}{d\alpha} \Delta\alpha$$

woraus erhellt, dafs der wahre Werth von F ist:

$$F = \frac{1}{4}(B + B' + B'' + B''') \quad (1)$$

Hiebei ist angenommen, daß oo parallel sey mit der Axe, um welche sich das Rohr RR dreht, und daß die Krystallebene parallel mit dem Kreis VV ; die erste Annahme ist aber überflüssig, denn der daraus entstehende Fehler hat in den beiden letzteren Beobachtungen das entgegengesetzte Zeichen, als in den beiden ersteren. Der Fehler aber, welcher aus der zweiten Annahme entspringt, ist durch keine Art von Combination herauszuschaffen; glücklicherweise aber trifft es sich, daß die Einstellung der Krystallebene parallel mit dem Kreise VV mit aller erforderlichen Schärfe geschehen kann.

Die folgenden Beobachtungen sind sämmtlich an der natürlichen Bruchfläche des Kalkspaths angestellt; wegen der Veränderung, welche bei künstlich geschliffenen Flächen Hr. Dr. Seebeck beobachtet hat, habe ich angestanden solche anzuwenden.

Da es die Absicht ist, die folgenden Beobachtungen mit den Formeln zu vergleichen, zu welchen mich theoretische Betrachtungen geführt haben, so muß ich deren Resultate, so weit sie hier zur Anwendung kommen, im Allgemeinen angeben. Eine Lichtwelle falle unter dem Winkel φ auf eine Ebene eines einaxigen Krystalls, deren Neigung gegen die Axe den Cosinus A und den Sinus C habe; der Winkel φ ist von der brechenden Ebene an gerechnet; φ' und φ'' seyen die Winkel, welche die gebrochenen Wellenebenen, die ordentliche und außerordentliche, mit der brechenden Ebene bilden. Das Azimuth der Einfallsebene, vom Hauptschnitt an gerechnet, sey ω . Die einfallende Wellenebene ist polarisirt, und man denke sich dieselbe zerlegt in zwei andere, von denen die erste parallel mit der Einfallsebene polarisirt ist, und die zweite senkrecht darauf. Die Amplitude in der ersten sey S , in der zweiten P . Die reflectirte Wellenebene, auf eine gleiche Weise zerlegt, habe ich zu Amplituden R_s und R_p ; endlich seyen die Amplituden in der gebrochenen ordentlichen Wel-

lenebene D' und in der außerordentlichen D'' . Die Relationen zwischen den Größen P , S , R_p , R_s , D' , D'' , zu welchen ich a. a. O. gekommen bin, sind folgende:

$$\begin{aligned}
 P + R_p &= D' \frac{A \sin \omega}{\sqrt{1-\gamma'^2}} \\
 &\quad + D'' \frac{C \sin \varphi'' - A \cos \varphi' \cos \omega}{\sqrt{1-\gamma''^2}} \\
 (P - R_p) \sin \varphi \cos \varphi &= D' \cdot \frac{A \sin \omega}{\sqrt{1-\gamma'^2}} \sin \varphi' \cos \varphi' \\
 &\quad + D'' \left(\frac{C \cos \varphi'' \sin^2 \varphi' - A \sin \varphi'' \cos^2 \varphi' \cos \omega}{\sqrt{1-\gamma''^2}} \right) \\
 (S + R_s) \sin \varphi &= -D' \sin \varphi' \left(\frac{C \sin \varphi' - A \cos \varphi' \cos \omega}{\sqrt{1-\gamma'^2}} \right) \dots (2) \\
 &\quad + D'' \frac{A \sin \omega \sin \varphi''}{\sqrt{1-\gamma''^2}} \\
 (S - R_s) \cos \varphi &= -D' \cos \varphi' \left(\frac{C \sin \varphi' - A \cos \varphi' \cos \omega}{\sqrt{1-\gamma'^2}} \right) \\
 &\quad + D'' \frac{A \sin \omega \cos \varphi''}{\sqrt{1-\gamma''^2}},
 \end{aligned}$$

wo γ' und γ'' die Sinusse der Winkel bezeichnen, welche die ordentliche und außerordentliche Wellenebene mit der Axe bilden. Was die Vorzeichen der Azimuthe betrifft, so liegt diesen Formeln folgende Bestimmung darüber zum Grunde. Die Einfall-Azimuthe ω sind vom Hauptschnitt an gerechnet, und zwar so, daß, wenn man auf der reflectirenden Fläche sich stehend denkt, das Gesicht nach dem Durchschnittspunkt derselben mit der Axe gekehrt, auf der rechten Seite des Hauptschnitts die positiven ω liegen, auf der linken die negativen und jener Durchschnittspunkt oder die Axe im Azimuth 0 liegt. Um die Vorzeichen der Polarisations-Azimuthe der einfallenden Wellenebene richtig zu verstehen, denke man sich in der einfallenden Ebene liegend, mit ihr sich vorwärts bewegend, die Füße dem Krystall

zugekehrt; liegt jetzt die Polarisationssebene auf der linken Seite, so ist sie durch $+$, liegt sie auf der rechten Seite, ist sie durch $-$ bezeichnet. Dasselbe gilt für den reflectirten Strahl; man denke ihn sich in seiner Wellenebene liegend, mit ihr sich vorwärts bewegend, die Füße dem Krystall zugekehrt; die jetzt auf der linken Seite liegende Polarisationssebene ist durch Plus, die auf der rechten Seite liegende durch Minus bezeichnet.

Erste Reihe Beobachtungen. Bestimmung desjenigen Polarisations-Azimuths des einfallenden Strahls, bei welchem der außerordentliche Strahl verschwindet.

Es wurde an einem kleinen natürlichen Kalkspathbruchstück eine Ebene geschliffen, die etwa 20° mit demjenigen Blätterdurchgang bildete, durch welchen der Lichtstrahl eintreten sollte, so daß ein kleines Prisma entstand, welches möglichst achromatisirt wurde, durch ein kleines Glasprisma. Dieses Doppelprisma wurde an den verticalen Kreis VV befestigt, die natürliche Bruchfläche dem Rohre RR zugekehrt. Die Kreise HH und VV wurden auf ein bestimmtes φ und ω gestellt, und der Kreis TT nun so lange gedreht, bis für das hinter dem Doppelprisma befindliche Auge der außerordentliche Strahl, herrührend von dem einfallenden Lichtbündel oo , verschwand. Da der einfallende Lichtbündel sehr dünn ist, muß die Bruchfläche, an welcher beobachtet werden soll, keine Unebenheiten, Streifungen und dergleichen zeigen; was nicht leicht zu erhalten ist. Auch muß bei der Anfertigung und Befestigung des Prismas mit großer Vorsicht zu Werke gegangen werden, daß die Bruchfläche vollkommen rein erhalten wird. — Jedes beobachtete Azimuth ist das Mittel aus den vier beobachteten Werthen B, B', B'', B''' in (1), jedes B ist das Mittel aus zehn Beobachtungen, so daß jedem beobachteten Azimuth vierzig Beobachtungen zum Grunde liegen; in je zwei auf einander folgenden Einstellungen des

Turmalinkreises geschah die letzte Drehung, mit welcher der Kreis eingestellt wurde, in entgegengesetzter Richtung.

Die Endresultate sind in folgender Tafel zusammengestellt, worin zugleich die aus (2) berechneten Werthe aufgenommen sind. Man sieht nämlich aus (2), wenn $D''=0$ gesetzt wird, daß dann eine Relation zwischen P und S stattfinden muß, und diese ergibt sich durch Elimination von R_p , R_s , D' . Man findet:

$$\frac{P}{S} = -\cos(\varphi - \varphi') \cdot \frac{A \sin \omega}{C \sin \varphi' - A \cos \omega \cos \varphi} = \tan \alpha' \quad (3)$$

wo α' das Polarisations-Azimuth des einfallenden Strahles bezeichnet, bei welchem die Intensität des außerordentlichen Strahls $=0$ ist. Dieses Azimuth hat eine sehr einfache Beziehung zu der Drehung, welche die Polarisationssebene durch Brechung bei einem unkrystallinischen Medium erfährt. Es sei bei einem solchen Medium das Polarisations-Azimuth des einfallenden Strahls a , und dasjenige des ge-

brochenen b , so hat man bekanntlich $\tan b = \frac{\tan a}{\cos(\varphi - \varphi')}$

oder $\tan b \cos(\varphi - \varphi') = \tan a$. Nun ist, wenn die Brechung durch ein krystallinisches Medium geschieht, das Polarisations-Azimuth des gebrochenen Strahls ein durch die Lage des gebrochenen Strahls in Beziehung auf die Axe bestimmtes, und zwar ist bei einaxigen Medien für

den ordentlichen Strahl $\tan b = \frac{A \sin \omega}{C \sin \varphi' - A \cos \omega \cos \varphi}$

woraus also folgt, daß der ungewöhnliche Strahl verschwindet in allen den Fällen, in welchen zwischen den Polarisations-Azimuthen des einfallenden und des ordentlichen gebrochenen Strahls dieselbe Relation stattfindet, wie bei unkrystallinischen Medien. — Bei Einfalls-Azimuthen, die zwischen 0° und $\pm 90^\circ$ liegen, ändert das erforderliche Polarisations-Azimuth a sein Vorzeichen, nämlich wenn:

$$C \sin \varphi' - A \cos \omega \cos \varphi = 0 \dots \dots (4)$$

d. h. wenn in dem gebrochenen ordentlichen Strahl die Polarisationsebene senkrecht auf der Brechungsebene steht; in diesem Falle muß auch der einfallende Strahl senkrecht auf der Einfallsebene polarisirt seyn, diesseits, nämlich zwischen dem zu (4) gehörigen Einfallswinkel und $\varphi'=0$, ist, das erforderliche Polarisations-Azimuth α immer positiv, jenseits negativ. Dieser Wechsel des Vorzeichens im Polarisations-Azimuth α' findet nur bei ω 's statt, welche zwischen 0° und $\pm 90^\circ$ liegen, außerhalb dieser Einfalls-Azimuthen ist α' immer negativ. Eine sehr einfache Construction des Kegels (4) habe ich in meiner Abhandlung angegeben.

ω .	φ .	Beobachtet α' .	Berechnet α' .	δ .
45°	45°	+72° 38'	+72° 36'	-2'
60	50	-88 20 ,5	-88 16 ,0	-4,5
90	45	-65 25	-65 20 ,5	-4,5
90	53	-61 55	-61 51	-4
135	45	-31 53	-31 52	-1
135	45	-31 48	-31 52	+4
140 57'	40	-26 50	-26 42	-8
141	50	-28 30	-28 27 ,5	-2,5

wo δ die Abweichung der Beobachtung von dem aus (3) berechneten Azimuth bezeichnet.

Zweite Reihe Beobachtungen. Bestimmung desjenigen Polarisations-Azimuths des einfallenden Strahls, bei welchem der ordentliche Strahl verschwindet.

Setzt man in den Formeln (2) $D'=0$, so findet man:

$$\frac{P}{S} = \cos(\varphi - \varphi'') \frac{C \sin \varphi'' - A \cos \omega \cos \varphi''}{A \sin \omega} + \frac{\gamma'' \sin(\varphi' + \varphi'') \sin(\varphi' - \varphi'')}{A \sin \omega \sin(\varphi + \varphi'')} = \tan \alpha'' \quad \dots (5)$$

wo α'' das Azimuth der Polarisations-Ebene des einfallenden Strahls bezeichnet, bei welchem der gewöhnliche

Strahl verschwindet. Dieses Azimuth steht ungefähr senkrecht auf dem Azimuth α' , welches durch (3) bestimmt wurde.

In folgender Tafel sind die beobachteten und berechneten Werthe von α'' zusammengestellt:

ω .	φ .	Beobachtung α'' .	Berechnung α'' .	δ .
45°	45°	—15° 27',8	—15° 26'	—1',8
60	50	+ 1 39	+ 1 30	—9
90	45	+22 28	+22 33	+5
90	53	+24 27,5	+24 29	+1,5
135	45	+55 27,5	+55 31	+3,5
135	45	+55 28,5	+55 31	+2,5
141	50	+59 44	+59 39	+5

Dritte Reihe. Bestimmung des Azimuths, nach welchem der reflectirte Strahl polarisirt ist, wenn der einfallende Strahl senkrecht auf der Einfallsebene polarisirt ist.

Die Tangente des Polarisations-Azimuths im reflectirten Strahl ist allgemein $\frac{R_p}{R_s}$. Aus (2) sieht man, daß sowohl R_p als R_s eine lineare Function von P und S ist. Ich setze also ¹⁾:

$$\begin{aligned} R_p &= p P + s' S \\ R_s &= p' P + s S. \end{aligned}$$

- 1) Es läßt sich beweisen, unabhängig von einer Theorie, daß die allgemeine Form für R_s und R_p ist. Daraus folgen, wenn man eine Reihe Beobachtungen bei demselben φ und ω über die zusammengehörigen Werthe von $\frac{P}{S}$ und $\frac{R_p}{R_s}$ angestellt hat, Relationen, die zwischen diesen Größen stattfinden müssen, welche unabhängig von der Theorie sind, und durch welche man diese Beobachtungen durch sich selbst prüfen und verbessern kann; diese Relationen erhält man durch Elimination der Unbekannten $\frac{s'}{p'}$, $\frac{p'}{p}$, $\frac{s}{p}$.

Die Auflösung der Gleichungen (2) giebt für p, p', s, s' Werthe, die, um sie bequemer berechnen zu können, ich unter folgende Form bringe. Ich setze:

$$\frac{A \cos \omega}{C} = \tan \xi \dots \dots \dots (a)$$

$$\gamma'' = \frac{C}{\cos \xi} \cos(\varphi'' - \xi) \dots \dots \dots (b)$$

so ist:

$$\sin(\varphi'' - \varphi') = \frac{(\pi^2 - \mu^2) \sin^2 \varphi (1 - \gamma''^2)}{\sin(\varphi' + \varphi'')} \dots (c)$$

wo μ und π die Geschwindigkeiten des ordentlichen und außerordentlichen Strahls bezeichnen, wenn sie sich senkrecht auf der Axe im Krystall fortpflanzen, die Geschwindigkeit des Lichtes in dem umgebenden Medium als Einheit genommen. Die Gleichungen (b) und (c) berechne ich durch Annäherung, indem ich zuerst setze:

$$\gamma'' = \frac{C}{\cos \xi} \cos(\varphi' - \xi),$$

diesen Werth in (c) substituirt und dann zugleich statt $\varphi' + \varphi''$ schreibe $2\varphi'$. Zu dem auf diese Weise gefundenen Werth von $\varphi'' - \varphi'$ den Werth von φ' addirt, erhalte ich einen angenäherten Werth von φ'' ; dieser nun in (b) gesetzt, giebt für γ'' einen so genäherten Werth, daß wenn man denselben in (c) eingeführt, und in $\sin(\varphi' + \varphi'')$ den vorher gefundenen Werth für φ'' setzt, man $\sin(\varphi'' - \varphi')$ mit einer, beinahe für alle Fälle ausreichenden Genauigkeit erhält, und also auch φ'' . Ich setze ferner:

$$\tan \xi \cot \alpha \varphi' = \tan \psi \dots \dots \dots (d)$$

$$\frac{\mu^2 \cos \xi}{\cos \psi} \frac{\cos(\varphi'' + \psi)}{\sin(\varphi'' - \xi)} = \tan \zeta \dots \dots \dots (e)$$

$$\frac{C^2 \sin \varphi \sin(\varphi' - \xi) \sin(\varphi'' - \xi)}{\cos^2 \xi \cos \zeta} = L \dots \dots \dots (f)$$

$$\frac{A^2 \sin^2 \omega}{L} \frac{\sin(\varphi - \varphi') \sin(\varphi + \varphi'')}{\cos(\varphi + \zeta)} = \tan k \quad (g)$$

$$\frac{A^2 \sin^2 \omega}{L} \frac{\sin(\varphi + \varphi') \sin(\varphi - \varphi'')}{\cos(\varphi - \zeta)} = \tan k' \quad (h)$$

Alsdann ist:

$$\begin{aligned} p &= \frac{L}{N} \frac{\cos(\varphi + \zeta) \sin(\varphi + \varphi' + k)}{\cos k} \\ s &= -\frac{L}{N} \frac{\cos(\varphi - \zeta) \sin(\varphi - \varphi' + k')}{\cos k'} \\ p' &= \frac{1}{N} AC \sin \omega \frac{\sin 2\varphi \sin(\varphi' - \xi) \sin(\varphi'' - \varphi')}{\cos \xi} \\ s' &= \frac{1}{N} AC \sin \omega \frac{\sin 2\varphi \sin(\varphi' + \xi) \sin(\varphi'' - \varphi')}{\cos \xi} \end{aligned} \quad (6)$$

$$\text{wo } N = C^2 \sin \varphi \sin(\varphi + \varphi') \frac{\sin(\varphi' - \xi) \sin(\varphi'' - \xi) \cos(\varphi - \zeta)}{\cos^2 \xi \cos \zeta} + A^2 \sin^2 \omega \sin(\varphi + \varphi') \cos(\varphi - \varphi') \sin(\varphi + \varphi'')$$

Da nun der einfallende Strahl senkrecht auf der Einfallsebene polarisirt war, so ist $S = 0$, und in diesem

Falle also $\frac{R_r}{R_s} = \frac{p}{p'} = \tan b$, wo b das Polarisations-Azimuth des reflectirten Strahls bezeichnet. Für p und p' ihre Werthe gesetzt, hat man also:

$$\tan b = \frac{L \cos(\varphi + \zeta) \sin(\varphi + \varphi' + k) \cos \xi}{AC \sin \omega \sin 2\varphi \sin(\varphi' - \xi) \sin(\varphi'' - \varphi') \cos k} \quad (7)$$

Für Einfalls-Azimuth ω , welche zwischen 0° und 90° liegen, ändert das Polarisations-Azimuth b im Allgemeinen zwei Mal sein Vorzeichen. Für $\varphi = 0$ ist hier dieses Azimuth immer negativ, d. i. die Polarisations-Ebene der reflectirten Welle entfernt sich von dem Hauptschnitt der reflectirenden Ebene. Diefs findet für jeden Werth von ω 1) bei $\varphi = 0$ statt. In den Azimuthen ω aber, zwischen 0° und 90° , nimmt der negative Werth von b zu, bis er bei einem gewissen Einfallswinkel zu einem Rechten wird; dieser Einfallswinkel gehört zu dem

1) Wenn es scheinen möchte, daß bei $\varphi = 0$ das Einfalls-Azimuth ω unbestimmt bleibt, muß man berücksichtigen, daß im gegenwärtigen Falle das ω durch die Richtung der Polarisations-Ebene der einfallenden Strahlen bestimmt ist, da die Einfallsebene immer senkrecht auf der Polarisations-Ebene stehen soll.

ordentlichen Brechungswinkel φ' , der bestimmt wird durch:

$$C \sin \varphi' - A \cos \omega \cos \varphi' = 0.$$

Es ist dies dieselbe Relation zwischen ω und φ' , wodurch die Lage der einfallenden Strahlen bestimmt wurde, welche, wenn sie senkrecht auf der Einfallsebene polarisirt sind, keinen ungewöhnlichen Strahl erzeugen; unter denselben Umständen bleibt auch, wie bei einem unkrystallinischen Medium, die Lage der Polarisationssebene im reflectirten Strahl unverändert. — Dafs der Nenner von $\tan b'$ wirklich den Factor $C \sin \varphi - A \cos \omega \cos \varphi'$ habe, davon überzeugt man sich, wenn man in $\sin(\varphi' - \xi)$ statt ξ seinen Werth aus (a) setzt. Von dem Einfallswinkel an, wo $b = 90^\circ$ ist, wird sein Werth positiv, nimmt ab, wird $= 0$, und geht nun wieder auf die negative Seite, auf der er nun bleibt, und mit $\varphi = 90$ wird b zugleich zum zweiten Mal gleich einem Rechten. Das Azimuth wird $= 0$, wenn $p = 0$ ist. Diese Gleichung $p = 0$ führt auf eine Gleichung für φ vom vierten Grade, die immer nur einen brauchbaren Werth von φ giebt; dieser Werth von φ fällt nahe zusammen mit dem Winkel der vollständigen Polarisation. Der doppelte Wechsel der Vorzeichen von b findet auf die eben beschriebene Art statt, in der Voraussetzung, dafs der durch $p = 0$ bestimmte Einfallswinkel gröfser als der durch $C \sin \varphi' - A \cos \omega \cos \varphi' = 0$ bestimmte sey; es findet aber auch der umgekehrte Fall statt, alsdann geht b , wenn φ von 0 an wächst, von der negativen Seite durch 0 auf die positive, und von dieser durch einen Rechten wiederum auf die negative. Ob diese Uebergänge, wenn der Strahl aus der Luft auf den Krystall fällt, jedesmal möglich sind, hängt von der Lage der brechenden Ebene in Beziehung auf die Axe ab. Auf einer mit der Axe parallelen Fläche fällt der Uebergang des Vorzeichens durch $C \sin \varphi' - A \cos \omega \cos \varphi' = 0$ gänzlich fort. Auf der natürlichen Bruchfläche des Kalkspaths, wenn der

Strahl aus der Luft auf dieselbe fällt, muß ω größer als 40° seyn, wenn $C \sin \varphi' - A \cos \omega \cos \varphi'$ einem möglichen φ entsprechen soll. Hier findet also von $\omega=0^\circ$ bis $\omega=40^\circ$ nur ein Vorzeichenwechsel für b , nämlich durch $p=0$, statt; von $\omega=40^\circ$ bis $\omega=\text{etwa } 52^\circ,3$, ist der durch $p=0$ bestimmte Einfallswinkel kleiner als der durch $C \sin \varphi - A \cos \omega \cos \varphi'$ bestimmte. Von $\omega=52,3$ bis $\omega=90^\circ$ verhält es sich umgekehrt; da ist der durch $p=0$ bestimmte Einfallswinkel der größere. — Positiv ist also b nur zwischen den φ' , welche durch $p=0$ und $C \sin \varphi' - A \cos \omega \cos \varphi'=0$ bestimmt, werden; wird durch beide Gleichungen dasselbe φ bestimmt, so fällt der Vorzeichenwechsel gänzlich fort, b bleibt immer negativ. Der Einfallswinkel, welcher diesen Gleichungen gemeinschaftlich genügt, ist zugleich der der vollständigen Polarisation durch Reflexion, wo also gar kein Licht reflectirt wird. — Ueberhaupt ist der Uebergang von b aus $-$ in $+$ durch $p=0$ schwer oder gar nicht durch die Beobachtung zu verfolgen, weil die Intensität des reflectirten Lichts in der Nähe des dazu gehörigen Einfallswinkels äußerst gering ist; unter dem durch $p=0$ bestimmten Einfallswinkel ist diese Intensität $= p'^2 P^2$, d. i. proportional mit dem Quadrat von $\sin(\varphi'' - \varphi')$. — Für Einfalls-Azimuthe ω , die zwischen 90° und 180° liegen, ist b von $\varphi=0$ an bis zu der Wurzel φ der Gleichung $p=0$ positiv, und bei dieser Wurzel geht das Azimuth b durch 0 in's Negative, wo es bleibt, bis es mit φ zugleich 90° wird, so daß bei diesen Einfalls-Azimuthen nur ein einmaliger Wechsel des Vorzeichens von b stattfindet. Wenn $\omega=90^\circ$ ist, so ist $b=90^\circ$ für $\varphi=0^\circ$; b ist hier positiv von $\varphi=0$ bis zu dem durch $p=0$ bestimmten φ , von diesem ab ist b negativ.

Die Beobachtung des Azimuths, in welchem der reflectirte Strahl polarisirt ist, geschah mittelst eines Kalkspathprismas, dessen eine Seite eine natürliche Bruchfläche, die andere aber so geschliffen war, daß dieses Prisma,

ver-

verbunden mit einem Glasprisma, dem austretenden ordentlichen Strahl die Richtung des eintretenden Strahls gab. Dieses Prisma war an einem getheilten Ringe so befestigt, daß die natürliche Fläche senkrecht stand auf der Axe, um welche der Ring sich drehte. Auf die natürliche Fläche fiel der zu untersuchende Strahl nahe senkrecht, welche Stellung des Ringes dadurch erhalten wurde, daß ein hinter dem reflectirenden Krystall *K*, Fig. 1 Taf. I, befindliches Auge den vom Beobachtungs-Prisma zum zweiten Mal reflectirten Strahl erhielt. Nachdem das Beobachtungsprisma auf diese Weise gestellt war, beobachtete man durch dasselbe den vom Krystall *K* reflectirten Strahl, und drehte dasselbe in seinem Ringe so lange, bis der ordentliche Strahl verschwand. Da diese Beobachtung sowohl bei dem im Azimuth ω , als bei dem im Azimuth $-\omega$ reflectirten Strahl angestellt wurde, war die Kenntniß der Lage des Hauptschnitts des Beobachtungsprismas nicht weiter erforderlich, aber sie ergab sich für die folgenden Beobachtungsreihen, als die mittlere Lage zwischen zweien solchen Beobachtungen.

Die beobachteten Werthe und die aus (6) berechneten finden sich in der folgenden Tafel ¹⁾.

ω .	φ .	Beobacht. <i>b</i> .	Berechn. <i>b</i> .	δ .
45°	45°	—87° 37'	—87° 42'	— 5'
45	33 52'	—87 44,4	—87 43,5	+ 0 9"
61 28'	45	—89 57	0 0	+ 3
67 30	45	+88 47	+88 42	+ 5
90	45	+83 59	+83 55	+ 4
90	45	+84 3	+83 55	+ 8
90	33 52'	+86 55	86 51,4	+ 3 6"
135	45	+78 37	78 19	+18
	33 52	+82 55 3	82 0,5	— 5 2
157 30	45	+81 58	81 51	+ 7

1) Die folgenden Beobachtungen sind, mit einzelnen Ausnahmen, nur das Mittel aus zwanzig Einstellungen, die bei demselben φ und ω und $-\omega$ gemacht wurden.

Vierte Reihe Beobachtungen. Bestimmung des Azimuths, nach welchem der reflectirte Strahl polarisirt ist, wenn der einfallende Strahl parallel mit der Einfallsebene polarisirt ist.

Hier ist $P=0$, man hat also $\frac{R_p}{R_s} = \frac{s'}{s} = \tan b'$ d. i.

$$\tan b' = -\frac{A C \sin \omega \sin 2\varphi \sin(\varphi' + \xi) \sin(\varphi'' - \varphi') \cos k'}{L \cos(\varphi - \xi) \sin(\varphi - \varphi' + k') \cos \xi} \quad (8)$$

wo b' das Polarisations-Azimuth des reflectirten Strahls, wenn der einfallende parallel mit der Einfallsebene polarisirt ist.

Dieses Azimuth ist für alle ω 's, die kleiner als 90° , negativ, für ω 's aber zwischen 90° und 180° ist dasselbe bei Einfallswinkeln, die zwischen 0 und einem durch

$$C \sin \varphi' + A \cos \omega \cos \varphi' = 0$$

bestimmten Einfallswinkel liegen, positiv, bei diesem Einfallswinkel selbst ist $b' = 0$, und für größere Einfallswinkel ist b' negativ. Beim senkrechten Einfall entfernt sich immer die Polarisationsebene des reflectirten Strahls von dem Hauptschnitt.

ω .	φ .	Beobacht. b' .	Berechn. b' .	δ' .
22° $\frac{1}{2}$	57° 47'	-2° 18'	-2° 12'	-6'
45	33 52	-4 8,3	-4 16,6	+8,3
45	57 47	-3 45,7	-3 41,5	-4,2
67 $\frac{1}{3}$	57 47	-3 44,5	-3 46,5	+2,0
90	57 47	-2 31	-2 32,5	+1,5
90	33 52	-2 14,6	-2 11	-3,6
135	57 47	+0 16,6	+0 13,7	-2,9
157 $\frac{1}{2}$	57 47	+0 28,3	+0 28,5	+0,2

Fünfte Reihe Beobachtungen. Bestimmung des Azimuths, in welchem der einfallende Strahl polarisirt seyn muß, damit der reflectirte Strahl senkrecht auf der Einfallsebene polarisirt sey.

Da hier $R_s=0$ ist, so muß $p'P + sS = 0$ seyn, woraus man $\frac{P}{S} = -\frac{s}{p'} = \tan b''$ erhält, wo b'' das er-

forderliche Polarisations-Azimuth des einfallenden Strahls bezeichnet. Man hat also:

$$\tan b'' = \frac{L \cos(\varphi - \xi) \sin(\varphi - \varphi' + k') \cos \xi}{AC \sin \omega \sin 2\varphi \sin(\varphi' - \xi) \sin(\varphi'' - \varphi') \cos k'} \quad (8)$$

Dieses Azimuth ist, wenn ω zwischen 0° und 90° liegt, negativ in den Fällen, wo der zu dem einfallenden Strahl gehörige ordentliche gebrochene Strahl innerhalb des Kegels (4) liegt, in diesem Kegel selbst ist $b'' = 90^\circ$, außerhalb positiv. Für ω 's zwischen 90° und 180° ist b'' immer positiv.

Die Tafel enthält die beobachteten und berechneten b'' :

ω .	φ .	Beobacht. b'' .	Berechn. b'' .	δ .
45°	45°	—89° 10',5	—89° 11',5	—1'
45	33 52'	—88 38,4	—88 37,1	+1 4"
90	45	+87 23	+87 28	—5
112 $\frac{1}{2}$	45	+85 47,5	+85 52	—4 5
135	45	+85 47,5	+85 50	—2 5
157 $\frac{1}{2}$	45	+87 27	+87 26	+1

Sechste Reihe Beobachtungen. Bestimmung des Azimuths, nach welchem der einfallende Strahl polarisirt seyn muss, damit der reflectirte Strahl parallel mit der Einfallsebene polarisirt sey.

Aus $R_p = pP + s'S = 0$ ergibt sich $\frac{P}{S} = -\frac{s'}{p} = \tan b'''$, wo b''' das erforderliche Polarisations-Azimuth vom einfallenden Strahl bezeichnet. Es ist also:

$$\tan b''' = -\frac{AC \sin \omega \sin 2\varphi \sin(\varphi' + \xi) \sin(\varphi'' - \varphi') \cos k}{L \cos(\varphi + \xi) \sin(\varphi + \varphi' + k) \cos \xi} \quad (9)$$

Dieses Azimuth ist negativ für alle ω zwischen 0° und 90° von $\varphi = 0$ bis in die Nähe der Polarisationswinkel; nämlich bis zu dem durch $p = 0$ bestimmten Einfallswinkel; hier ist $b''' = 90^\circ$, jenseits dieses Winkel ist b''' positiv. Wenn aber das Einfalls-Azimuth ω zwischen 90° und 180° liegt, so hat der Winkel b''' im Allgemeinen

einen doppelten Wechsel des Vorzeichens; er ist für alle Einfallswinkel, die zwischen den beiden durch

$$C \sin \varphi' + A \cos \omega \cos \varphi = 0$$

und $p=0$ bestimmte φ 's liegen, negativ, aufserhalb dieser Gränzen ist er positiv; in dem Azimuth ω , wo die beiden Gränzen zusammenfallen, was bei einem Winkel der vollständigen Polarisation geschieht, findet gar kein Wechsel des Vorzeichens von b''' statt; in den Azimuthen, wo der Gleichung $C \sin \varphi + A \cos \omega \cos \varphi = 0$ durch kein φ genügt werden kann, findet nur ein einmaliger Wechsel des Vorzeichens von b''' statt, bestimmt durch $p=0$, welcher Gleichung immer genügt werden kann.

ω .	φ .	Beobacht. b''' .	Berechn. b''' .	δ .
45°	45°	-11° 5' 5"	-11° 40'	+34' 5"
61 28'	45	-11 4	-11 16	+12
90	45	- 6 19	- 6 5	-14
135	45	+ 2 17	+ 2 17 5	+ 0 5

Siebente Reihe. Beobachtung des Azimuths, in welchem der einfallende Strahl polarisirt seyn mufs, wenn der reflectirte in einem gegebenen Azimuth polarisirt seyn soll.

Es sey a das Polarisations-Azimuth des einfallenden Strahls, b dasjenige des reflectirten, so dafs also $\frac{P}{S} = \tan a$ und $\frac{R_p}{R_s} = \tan b$; dann findet zwischen a und b die Relation statt, dafs:

$$\tan b = \frac{p \tan a + s'}{p' \tan a + s},$$

und hieraus:

$$\tan a = \frac{s \tan b - s'}{p - p' \tan b},$$

worin statt p, p', s, s' ihre Werthe aus (5) zu setzen

sind. Man kann diese Formel unter folgende Form bringen. Es sey $\frac{p'}{p} = \tan \pi$ und $\frac{s'}{s} = \tan \sigma$, so ist:

$$\tan a = \frac{p \cos \pi \sin (b - \sigma)}{s \cos \sigma \sin (b + \pi)} \dots \dots (10)$$

ω .	φ .	b .	Beobacht. a .	Berechn. a .	δ .
45°	45°	+45°	-71° 0'	-71° 5'	+ 5'
45	45	-45	+69 40	+69 52	+12
90	45	+20 29'	-46 30	-46 8	+22
90	45	-32 39	+53 33	+53 27	- 6
90	45	+45	-64 19	-64 24	+ 5
90	45	-45	+70 23	+70 29	+ 6
90	45	6 5	0 2,7	0 0	-2,7
135	45	+45	-74 15	-74 10	+ 5
135	45	-45	+67 11	+67 15	- 4
135	45	78 16	89 53,5	89 59	+ 5,5
157 $\frac{1}{2}$	45	+45	-74 39,5	-74 46	+ 6,5
157 $\frac{1}{2}$	45	-45	+70 25	+70 33	+ 8

Diese, mit großer Sorgfalt angestellten vorstehenden Beobachtungsreihen haben mir hinlänglich geschienen, um die Richtigkeit der aus (2) sich ergebenden Relationen nachzuweisen. Eine anderweitige Bestätigung erhalten dieselben durch Beobachtungen, welche Hr. Dr. Seebeck schon vor längerer Zeit über den Einfluss von Krystallflächen auf die vollständige Polarisation des Lichts durch Reflexion angestellt hat (Poggendorff's Annal. Bd. XXI S. 290, Bd. XXII S. 126 und Bd. XXXVIII S. 276), bei denen er den Grad von Schärfe der bei dieser Art von Beobachtungen zu erlangen ist, zuerst kennen lehrte. Aus diesen Beobachtungen ergibt sich eine um so schätzenswerthere Bestätigung der Gleichung (2), da sie sich nicht auf die natürliche Bruchfläche des Kalkspaths allein beschränken. Ich werde daher ihre Vergleichung mit den aus (2) berechneten Werthen hier folgen lassen, zuvörderst aber die Grundsätze angeben, worauf letztere beruht. Jene Beobachtungen bestimmen

1) den Winkel, unter welchem natürliches Licht auf eine Krystallfläche fallen muß, damit das reflectirte Licht vollständig polarisirt ist, und 2) bestimmen sie das Azimuth, nach welchem dieß unter dem Polarisationswinkel reflectirte Licht polarisirt ist. Das natürliche Licht ist eine so rasche Folge von Schwingungen in verschiedenen Richtungen, daß man annehmen kann, daß während der Zeit, welche zur Wahrnehmung desselben nöthig, in allen Richtungen gleich viel Schwingungen stattfinden, d. h. daß seine Polarisationsebene alle Azimuthe durchläuft. Wenn es nun unter gewissen Einfallswinkeln für den reflectirten Strahl ein Polarisations-Azimuth giebt, das unabhängig ist vom Polarisations-Azimuth des einfallenden Strahls, d. h. in welchem Azimuth der einfallende Strahl auch polarisirt seyn mag, das Polarisations-Azimuth des reflectirten Strahls immer unverändert bleibt, so muß auch das natürliche Licht nach diesem Azimuth vollständig polarisirt seyn. Wenn polarisirtes Licht auf die Oberfläche eines unkrystallinischen Mediums unter einem gewissen Winkel (dem Polarisationswinkel) fällt, so ist das reflectirte Licht immer nach der Reflexionsebene polarisirt, folglich wird hier, wenn natürliches Licht einfällt, dasselbe durch die Reflexion vollständig nach der Einfallsebene polarisirt seyn. Daß es sich nicht auf dieselbe Weise bei krystallinischen Oberflächen im Allgemeinen verhalten kann, erhellt daraus, daß R_p nicht unabhängig vom Polarisations-Azimuth des einfallenden Strahls, d. i. unabhängig von P und S verschwinden kann, es sey denn, daß zu gleicher Zeit den Gleichungen $p=0$ und $s'=0$ Genüge geschehe, welches nur in besonderen Fällen der Fall seyn kann. Aber, wie bereits bemerkt, ist nur erforderlich, damit natürliches Licht vollständig polarisirt werde, daß $\frac{R_p}{R_s}$ eine constante Größe sey, d. h. unabhängig von P und S .

Ich werde diese GröÙe, durch $\tan \alpha$ bezeichnen. Damit aber

$$\frac{R_p}{R_s} = \frac{p P + s' S}{p' P + s S} = \tan \alpha$$

unabhängig von P und S sey, muß offenbar

$$p = p' \tan \alpha \quad (11)$$

$$s' = s \tan \alpha$$

seyn, woraus durch Elimination von $\tan \alpha$ sich ergibt:

$$ps - p' s' = 0. \quad (12)$$

Unter dem dieser Gleichung (12) Genüge leistenden Einfallswinkel φ wird das natürliche einfallende Licht vollständig polarisirt, und zwar nach dem Azimuth α , wo α durch eine der Gleichungen (11) bestimmt ist, hierin das aus (12) sich ergebende φ substituirt. Durch (12) wird also der Winkel der vollständigen Polarisation und durch (11) die Abweichung der Polarisationsene, d. h. der Winkel, den sie mit der Reflexionsebene bildet, bestimmt.

Wenn die Reflexionsebene parallel mit dem Hauptschnitt ist, d. i. wenn $\omega = 0$ oder $= 180^\circ$, dann ist $p' = 0$, $s' = 0$, woraus folgt, daß hier der reflectirte Strahl parallel mit der Einfallsebene polarisirt ist; die Gleichung (12) reducirt sich in diesem Falle auf $ps = 0$, oder da s nicht $= 0$ werden kann durch ein bestimmtes φ , so reducirt sie sich auf $p = 0$.

Setzt man für p seinen Werth aus (2) eliminirt φ' und φ'' mittelst

$$\sin^2 \varphi' = \mu^2 \sin \varphi$$

$\tan^2 \varphi'' = \sin^2 \varphi [\mu^2 (C + A \tan \varphi'')^2 + \pi^2 (A - C \tan \varphi'')^2]$
so findet man nach einigen Reductionen für den Winkel der vollständigen Polarisation:

$$\sin^2 \varphi = \frac{(1 - \pi^2) A^2 + (1 - \mu^2) C^2}{1 - \pi^2 \mu^2}. \quad (13)$$

Diefs ist dieselbe Formel, zu welcher bereits Hr. Seebeck durch theoretische Betrachtungen gekommen ist,

und von der er die genügende Uebereinstimmung mit seinen Beobachtungen nachgewiesen hat (Ann. Bd. XXII S. 126).

In meiner Abhandlung „*Ueber den Einfluss etc.*“ habe ich nachgewiesen, dass die Gleichung (11) im Allgemeinen auf eine Gleichung vom vierten Grade führt, und sie kann daher nur durch Annäherungen berechnet werden. Für $\omega = 90^\circ$ ist eine für diese Berechnung bequeme Formel diese:

$$\cos(\varphi + \varphi') = \frac{[(A^2 \cos^2 \varphi \sin^2 \varphi')^2 + A^2 \cos^2(\varphi + \varphi') \sin^2(\varphi - \varphi')] \frac{\pi^2 + \mu^2}{1 - \mu^2}}{A^2 \cos(\varphi + \varphi') - C^2 \sin^2 \varphi' \cos(\varphi - \varphi')} \quad (14)$$

Die nach dieser Gleichung berechneten Winkel der vollständigen Polarisation sind in folgender Tafel mit den von Seebeck beobachteten zusammengestellt, in welcher die erste, mit λ überschriebene Spalte die Neigung der reflectirenden Flächen gegen die Axe enthält.

λ	Beobacht. Pol. Winkel.	Berechn. Pol. Winkel.	Unterschied.
0° 12'	58° 56'	58° 54',9	+ 1',1
0 23	58 56,1	58 54,9	+ 1,2
27 2	59 3,9	59 19,1	-15,2
45 23,2	59 50,9	59 53,4	- 2,5
45 29	59 47,7	59 53,5	- 5,8
45 43,5	59 46,7	59 54,1	- 7,4
64 1,5	60 14,8	60 26,3	-11,7
89 47,5	60 33,4	60 47	-13,6

Im allgemeinen Fall reducirt sich die Gleichung (11) durch Elimination von φ'' nach ziemlich complicirten Reductionen endlich auf folgende Form:

$$\cos(\varphi + \varphi') = \frac{\pi^2 - \mu^2}{1 - \mu^2} \times \left\{ \frac{(A^2 \sin^2 \omega \cos(\varphi + \varphi') \cos(\varphi - \varphi' + P)^2 + A^2 \sin^2 \omega \cos^2(\varphi + \varphi') \sin^2(\varphi - \varphi'))}{A^2 \sin^2 \omega \cos(\varphi + \varphi') + P \cos(\varphi - \varphi')} \right\}$$

wo:

$$P = A^2 \cos^2 \omega \cos^2 \varphi' - C^2 \sin^2 \varphi',$$

woraus sich sogleich der von Seebeck entdeckte sehr merkwürdige Umstand ergibt, daß der Polarisationswinkel im Azimuth ω und $180 - \omega$ derselbe ist.

Die auf der natürlichen Bruchfläche des Kalks in den verschiedenen Azimuthen von Hrn. Seebeck beobachteten Polarisationswinkel sind mit den aus (14) berechneten in folgender Tafel zusammengestellt:

ω .	Beobacht. Pol. Winkel.	Berechn. Pol. Winkel.	Unterschied.
0° 0'	57° 19',7	57° 20',1	+0',4
22 30	57 45,9	57 42,9	-3,0
45 0	58 33,9	58 34,9	+1,0
67 30	59 29,1	59 30,1	+1,0
90 0	59 50,9	59 53,4	+2,5

Was nun die *Abweichung der Polarisationsebene* α betrifft, so hat man dafür aus (11) $\tan \alpha = \frac{s'}{s}$. Man findet aber aus (2):

$$s' = \frac{A \sin \omega \sin 2\varphi}{N} (C \sin \varphi' + A \cos \omega \cos \varphi') \sin(\varphi'' - \varphi'),$$

wo N dieselbe Bedeutung als in (6) hat. Hierin ist für φ der aus (14) sich ergebende Werth zu setzen. Der Werth von s reducirt sich für diesen Fall der vollständigen Polarisation auf:

$$s = \frac{\sin^2 \varphi}{N} \left(\frac{C^2 \sin^2 \varphi - A^2 \cos^2 \omega \cos^2 \varphi'}{\cos(\varphi + \varphi')} \right) \sin(\varphi'' - \varphi').$$

Man hat also:

$$\tan \alpha = \frac{A \sin \omega \cos(\varphi + \varphi')}{C \sin \varphi' - A \cos \omega \cos \varphi'} \dots (15)$$

d. h. die Tangente der Abweichung der Polarisationsebene ist gleich der Tangente des Winkels, welchen die Polarisationsebene der ordentlichen Wellenebene, die im Innern des Krystalls bei der vollständigen Polari-

sation erzeugt ist, mit der Einfallsebene bildet, multiplicirt mit dem Cosinus der Summe des Polarisationswinkels und des ihm entsprechenden ordentlichen Brechungswinkels.

In diesen Annalen, Bd. XXXVIII S. 281, theilt Hr. Seebeck zwei Beobachtungsreihen über den Winkel α mit; die eine ist auf der natürlichen Bruchfläche des Kalks angestellt, die andere auf einer mit der Axe parallelen Fläche.

1) Auf der natürlichen Bruchfläche des Kalkpaths.

ω .	Beobacht. α .	Berechn. α .	Unterschied.
0°	0°	$0^\circ 0'$	$0'$
$22 \frac{1}{2}$	$-2^\circ 9'$	$-2^\circ 16'$	$+ 7'$
45	$-3^\circ 38'$	$-3^\circ 38,3$	$+ 0,3$
$67 \frac{1}{2}$	$-3^\circ 34'$	$-3^\circ 42,3$	$+ 8,3$
90	$-2^\circ 30'$	$-2^\circ 26,3$	$- 3,7$
$112 \frac{1}{2}$	$-0^\circ 48'$	$-0^\circ 52'$	$+ 4'$
135	$+0^\circ 23'$	$+0^\circ 16,3$	$- 6,7$
$157 \frac{1}{2}$	$+0^\circ 18'$	$+0^\circ 28,7$	$+10,7$
180	$0^\circ 0'$	$0^\circ 0'$	$0,0$

2) Auf einer mit der Axe parallelen Fläche.

ω .	Beobacht. α .	Berechn. α .	Unterschied.
0°	0°	$0^\circ 0'$	$0'$
$22 \frac{1}{2}$	$-2^\circ 43'$	$-2^\circ 45,5$	$- 2,5$
45	$-3^\circ 57'$	$-4^\circ 7,5$	$-10,5$
$67 \frac{1}{2}$	$-2^\circ 46'$	$-3^\circ 2,5$	$-16,5$
90	0°	$0^\circ 0'$	$0,0$

Ich habe oben in (5) die Amplituden in dem reflectirten Licht R_p und R_s ausgedrückt durch:

$$R_p = p P + s' S$$

$$R_s = p' P + s S$$

ich will jetzt eben so die Amplituden in beiden gebrochenen Wellen D' und D'' bezeichnen durch:

$$D' = \pi P + \sigma' S$$

$$D'' = \pi'' P + \sigma'' S$$

Die vorhergehenden Beobachtungen können ihrer Natur nach nicht die absoluten Werthe von p, p' etc. π, σ ... kennen lehren; es können durch Beobachtungen dieser Art nur bestimmt werden:

- 1) Die Verhältnisse $p : p' : s : s$
- 2) Das Verhältniß $\pi : \sigma'$
- 3) Das Verhältniß $\pi : \sigma''$.

Somit kann die Richtigkeit der Gleichungen (2) in ihrer ganzen Ausdehnung nicht aus den mitgetheilten Beobachtungen gefolgert werden, nur ihre Angaben in Hinsicht auf das Verhältniß je zwei von den Strahlen, aus denen man das reflectirte Licht zusammengesetzt betrachten kann, deren Amplituden $pP, p'P' \dots$ sind, und in Hinsicht auf das Verhältniß von den zwei Strahlen, aus welchen der ordentliche Strahl, und in Hinsicht auf das Verhältniß der zwei Strahlen, aus welchen der außerordentliche Strahl zusammengesetzt ist; nur diese Angaben der Gleichungen (2) können durch die mitgetheilten Beobachtungen als erwiesen angesehen werden. Ich habe aber an einem anderen Ort (diese Annalen Bd. XXXX S. 502) bereits gezeigt, daß die Kenntniß der Verhältnisse jener Strahlen, sey es, daß sie durch directe Beobachtungen oder durch theoretische Betrachtungen erhalten ist, hinreicht in dem Falle, daß das brechende Medium ein vollkommen durchsichtiges ist, um die Intensitäten zu bestimmen, mit welchen das Licht reflectirt wird, und sich unter den beiden gebrochenen Strahlen vertheilt. Unter einem vollkommen durchsichtigen Medium ist hier aber ein solches verstanden, bei welchem, unmittelbar nach der Brechung, die Summe des reflectirten und gebrochenen Lichts gleich ist dem einfallenden Licht, so daß die Absorption des Lichtes, welches im Innern des Mediums von einer merklichen Dicke etwa eintritt, hier ohne Einfluß ist.

Die Intensität des einfallenden Lichtes ist $P^2 + S^2$, und eben so ist die des reflectirten Lichts $R_p^2 + R_s^2$;

die Intensitäten des ordentlichen und außerordentlichen Strahls sind proportional mit den Quadraten ihrer Amplituden; ich bezeichne sie mit $\alpha' D'^2$ und $\alpha'' D''^2$. Setzen wir nun:

$$R_p^2 = p^2 \left(P + \frac{s'}{s} S \right)^2$$

$$R_s^2 = p^2 \left(\frac{p'}{p} P + \frac{s}{p} S \right)^2 \quad \dots \quad (17)$$

$$\alpha' D'^2 = \alpha' \pi'^2 \left(P + \frac{\sigma'}{\pi'} S \right)^2$$

$$\alpha'' D''^2 = \alpha'' \pi''^2 \left(P + \frac{\sigma''}{\pi''} S \right)^2$$

in die Gleichung, welche die vollkommene Durchsichtigkeit ausdrückt, nämlich in:

$$P^2 + S^2 = R_p^2 + R_s^2 + \alpha' D'^2 + \alpha'' D''^2,$$

so erhalten wir, da diese Gleichung für jeden Werth von P und S stattfinden muß, die drei folgenden Relationen:

$$1 = p^2 \left(1 + \left(\frac{p'}{p} \right)^2 \right) + \alpha' \pi'^2 + \alpha'' \pi''^2$$

$$1 = p^2 \left(\left(\frac{s'}{s} \right)^2 + \left(\frac{s}{p} \right)^2 \right) + \alpha' \pi'^2 \left(\frac{\sigma'}{\pi'} \right)^2 + \alpha'' \pi''^2 \left(\frac{\sigma''}{\pi''} \right)^2 \quad (18)$$

$$0 = p^2 \left(\frac{s'}{s} + \frac{p's}{p^2} \right) + \alpha' \pi'^2 \left(\frac{\sigma'}{\pi'} \right) + \alpha'' \pi''^2 \left(\frac{\sigma''}{\pi''} \right)$$

In diesen drei Gleichungen sind p^2 , $\alpha' \pi'^2$, $\alpha'' \pi''^2$ Unbekannte, während die Quotienten $\frac{p'}{p}$, $\frac{s'}{p}$, $\frac{\sigma'}{\pi'}$, \dots bekannt sind, nämlich die durch die Beobachtungen bestätigten Werthe dieser Quotienten, welche sich aus (2) ergeben. Substituirt man diese Werthe, und löst die Gleichungen in Beziehung auf p^2 , $\alpha' \pi'^2$, $\alpha'' \pi''^2$ auf, so findet man:

1) Dafs p denselben Werth hat, als der aus (2) sich ergebende.

2) Dafs man auch für π' und π'' die aus (2) sich

ergebenden Werthe setzen kann, wenn man annimmt, dass:

$$\alpha' = \frac{\sin \varphi' \cos \varphi'}{\sin \varphi \cos \varphi}$$

$$\alpha'' = \frac{\sin \varphi'' \cos \varphi''}{\sin \varphi \cos \varphi} \left\{ 1 - \frac{(\pi^2 - \mu^2) \gamma'' (C - \gamma'' \cos \varphi'')}{(\pi^2 - (\pi^2 - \mu^2) \gamma''^2) \cos \varphi''} \right\} \quad (19)$$

Die Bedeutung dieser Annahme ergibt sich aus folgender Betrachtung. Die Gleichung der vollkommenen Durchsichtigkeit ist keine andere, als die der Erhaltung der lebendigen Kräfte; hieraus erhellt die Bedeutung von α' und α'' . Wenn a die Masse bedeutet, welche von einem einzelnen Impuls der einfallenden Welle bewegt wird, und b' die Masse, welche in der ordentlich gebrochenen Welle von demselben Impuls in Bewegung gesetzt wird, so ist $\alpha' = \frac{b'}{a}$, und wenn b'' dasselbe für

die außerordentliche gebrochene Welle bedeutet, so ist $\frac{b''}{a} = \alpha''$. Statt dieser Massen a , b' , b'' kann man auch

diejenigen setzen, welche von einer ganzen Undulation in der einfallenden und in den beiden gebrochenen Wellen in Bewegung gesetzt wird. Diese Massen verhalten sich wie die in Bewegung gesetzten Volumina multiplicirt mit den Dichtigkeiten; nennt man die Dichtigkeit in dem brechenden Medium δ und in dem umgebenden d , so findet man (siehe meine Abhandlung über den Einfluss etc.):

$$\frac{b'}{a} = \frac{\delta \sin \varphi' \cos \varphi'}{d \sin \varphi \cos \varphi}$$

$$\frac{b''}{b} = \frac{\delta \sin \varphi'' \cos \varphi''}{d \sin \varphi \cos \varphi} \left\{ 1 - \frac{(\pi^2 - \mu^2) (C - \gamma'' \cos \varphi'')}{(\pi^2 - (\pi^2 - \mu^2) \gamma''^2) \cos \varphi''} \right\}.$$

Die Vergleichung dieser Werthe mit denjenigen, die in (19) für α' und α'' angenommen worden sind, lehrt, dass die Gleichungen (2) nur in der Voraussetzung als erwiesen angesehen werden können, dass $d = \delta$, d. h. dass in allen Medien der Aether dieselbe Dichtigkeit

habe. Es ist kein Phänomen des Lichts bekannt, welches hiemit in Widerspruch steht. Sollte indeß es sich wirklich anders verhalten, so wäre die einzige Abänderung, welche die Gleichungen (2) trafe, die, daß statt

D' und D'' in ihnen gesetzt werden müßte $D' \sqrt{\frac{d}{\delta}}$

und $D'' \sqrt{\frac{d}{\delta}}$. Ich glaube aber, es giebt kein beobachtbares Phänomen, wodurch entschieden werden kann,

ob dieser Factor $\sqrt{\frac{d}{\delta}}$ einen von 1 verschiedenen Werth habe oder nicht. Auf jeden Fall ist dieser Factor ohne Einfluß auf die Modificationen, welche das zurückgeworfene Licht durch die Reflexion erhält, und ohne Einfluß auf die Intensität der beiden gebrochenen Lichtstrahlen; beides, jene Modificationen und diese Intensitäten, werden innerhalb der Beobachtungsgränzen durch die Gleichungen (2) richtig dargestellt.

II. Ueber die *circulare Doppelbrechung*;

von *Hrn. Babinet*.

(Auszug. *Compt. rend.* 1837, I, p. 900.)

Die *circulare Doppelbrechung*, welche man längs der Axe des Bergkrystalls wahrnimmt, ist eben so an die *circulare Polarisation* gebunden, wie die *gewöhnliche Doppelbrechung* an die *lineare Polarisation*. Sie erzeugt auch bei einem gewöhnlich polarisirten Strahl, der durch eine gewisse Dicke von Bergkrystall, unkrystallisirtem Zucker, Kampher, Terpenthinöl oder Zuckerwasser geht, das sonderbare Phänomen der Drehung der *Polarisationsebene*. Diese zuerst von Arago entdeckte und darauf von Biot sorgfältig untersuchte Drehung beobachtet man

auch in verschiedenem Sinn und mit verschiedener Intensität bei einer großen Anzahl organischer Substanzen. Durch die Annahme, daß zwei circular polarisirte Strahlen, ein rechts und ein links gewandter, die mit der mit der Drehkraft begabten Substanzen mit etwas verschiedener Geschwindigkeit durchlaufen ¹⁾, hat Fresnel gezeigt, wie diese neue Art von Doppelbrechung entstehen könne. Der Zweck der gegenwärtigen Abhandlung ist die Aufstellung der Formel für das Gesetz der circularen Doppelbrechung, die mathematische Festsetzung ihres Zusammenhanges mit den Drehungs-Erscheinungen, und endlich die Darlegung von Interferenz-Erscheinungen, welche, unabhängig von jedem andern Mittel, das Maafs dieser sonderbaren Doppelbrechung, selbst für Flüssigkeiten, bei denen sie nur schwach ist, geben können.

1) Wenn zwei Strahlen von gleichem Ursprung rechtwinklich gegen einander polarisirt sind, und einer von ihnen um ein Viertel einer Wellenlänge (*intervalle fondamentale des interferences*) die ich zur Kürze mit λ bezeichne, verzögert worden ist, so stellt dies System der beiden Strahlen das dar, was Fresnel, Arago,

1) Der Begriff von *optischen Äquivalenten*, welchen wir Hrn. Arago verdanken, erlaubt das Wort *Geschwindigkeit* zu entfernen aus der Klasse der theoretischen Begriffe, deren Gebrauch man immer bei Angabe wissenschaftlicher Resultate vermeiden muß. In der That folgt aus den Interferenzversuchen, daß der Weg, welcher von einem Strahl in einer brechenden Platte durchlaufen wird, vollkommen *äquivalent* ist diesem nämlichen Weg, multiplicirt mit dem Brechungsverhältniß und durchlaufen im Vacuo. Wenn demnach die Geschwindigkeit des Lichts im Vacuo zur Einheit angenommen wird, so ist die Geschwindigkeit in jedem andern Mittel, experimentell definiert, die *Reciproke des Brechungsverhältnisses*. (Wenn man indeß noch vom *Durchlaufen eines Weges* sprechen muß, wobei doch die *Länge* dieses Weges und die *Zeit* zum Durchlaufen in Betracht kommen, so ist nicht füglich einzusehen, was mit der Vermeidung des Worts *Geschwindigkeit* eigentlich gewonnen sey. P.).

Airy u. s. w. einen *circular polarisirten Strahl* nennen. Er giebt beim Durchgang durch einen Kalkspath keine ungleichen Bilder; allein er färbt Krystallblättchen, mit Ausnahme der senkrecht gegen die Axe geschnittenen Bergkrystallblättchen und des Terpenthinöls, welche er farblos läßt; endlich zertheilt er sich, längs der Axe des Bergkrystalls fortgehend, nicht in zwei Bündel. Ich setze hier voraus, daß der circular polarisirte Strahl erzeugt sey durch den Durchgang eines linear (*homogène*) polarisirten Strahls durch ein Glimmerblättchen von solcher Stellung und Dünne, daß die beiden resultirenden Strahlen einerseits gleiche Intensität haben und andererseits in ihrem Gange um ein Viertel von λ verschieden sind. Ohne hier alles Bekannte über diesen Gegenstand wiederholen zu wollen, bemerke ich nur, daß wenn, bei einem gegebenen Glimmerblättchen, die Polarisationsebene des einfallenden Strahls ihr Azimuth um 90° ändert, der resultirende Strahl, wenn er anfangs z. B. von der Linken zur Rechten polarisirt war, nach dieser Veränderung von der Rechten zur Linken polarisirt ist. Ist m das Brechungsverhältniß eines dieser Strahlen parallel der Axe des Krystalls, so wird das Brechungsverhältniß des andern $m(1+\varphi)$ seyn; φ ist eine sehr kleine GröÙe, die ich zu bestimmen suchen werde. Was m betrifft, so hat man parallel der Axe des Bergkrystalls $m=1,5484$.

2) Bekanntlich kann man immer einen gewöhnlich polarisirten Strahl als bestehend aus zwei circular polarisirten Strahlen ansehen, und daraus folgere ich, daß wenn einer dieser Strahlen längs der Axe des Bergkrystalls um das Intervall von $\frac{1}{2}\lambda$ im Vacuo verzögert worden ist, die Polarisationsebene des aus beiden Strahlen hervorgehenden Strahls alsdann um 90° gedreht sey. Nun ist das Intervall, das im Vacuo $\frac{1}{2}\lambda$ beträgt, kleiner im Bergkrystall und bloß $\frac{\lambda}{m}$, und dieß ist also

der

der Weg, welchen der eine circular polarisirte Strahl vor dem andern gewinnt, wenn die Polarisationsebene sich um 90° dreht. Es sey α der Drehungswinkel der Polarisationsebene für eine Bergkrystallplatte von einem Millimeter Dicke und für eine gegebene homogene Farbe, so hat man eine Drehung von 90° für eine Dicke von $\frac{90}{\alpha}$ Millimeter. Die von den beiden Strahlen durchlau-

fenen äquivalenten Werthe sind also, für den einen $\frac{90}{\alpha}$

und für den andern $\frac{90}{\alpha} + \frac{1}{2} \frac{\lambda}{m}$, und das Verhältniß der beiden zuvor erwähnten Gröfsen m und $m(1+\varphi)$ wird also das von $\frac{90}{\alpha}$ zu $\frac{90}{\alpha} + \frac{1}{2} \frac{\lambda}{m}$, so dafs $1+\varphi$ ausgedrückt wird durch $1 + \frac{1}{2} \frac{\lambda}{m} \cdot \frac{\alpha}{90}$, und man hat also:

$$\varphi = \frac{1}{2} \frac{\lambda}{m} \cdot \frac{\alpha}{90}.$$

Um sich eine Idee von diesen Zahlen zu machen, wollen wir setzen: $m = \frac{3}{2}$, $\lambda = 0,0005$ Millm., $\alpha = 20^\circ$; m und $m(1+\varphi)$ werden dann $\frac{3}{2}$ und $\frac{3}{2}(1 + \frac{1}{27000})$. Dieser Bruch $\frac{1}{27000}$ ist kleiner als die kleinste der gewöhnlichen Doppelbrechungen, die man beobachtet hat.

3) Legt man zwei Bergkrystall-Prismen an einander, so dafs sie ein Parallelepiped bilden, läuft das Licht in diesen Prismen parallel der Axe, und haben dieselben entgegengesetzte Drehkräfte, so weifs man, dafs dasjenige der beiden Prismen, welches einem der circular polarisirten Strahlen die gröfsere Geschwindigkeit giebt, dem andern die kleinere giebt, und umgekehrt, so dafs wenn der erstere Strahl von der Geschwindigkeit m zur Geschwindigkeit $m(1+\varphi)$ übergeht, der andere von $m(1+\varphi)$ zu m übergeht. Für diesen Fall finde ich nun, dafs, wenn i den brechenden Winkel eines jeden

der zusammengeklebten Prismen bezeichnet, die Winkel-trennung δ der beiden Bündel ist:

$$\delta = 2m \varphi \tan i.$$

Diefs ist der Werth der circularen Doppelbrechung. Ist z. B. $i = 80^\circ$, so hat man nahe:

$$\delta = \frac{1}{1300}.$$

Dieser Winkel beträgt ungefähr zwei Minuten, und da die Doppelbrechung ungefähr $\frac{1}{1300}$ von der Entfernung des Gegenstandes ist, so sieht man einen Gegenstand, der ein Millimeter im Durchmesser hält, in der Entfernung von $\frac{1}{1300}$ Millimeter doppelt.

Durch eine ähnliche Rechnung findet man, dafs man, um mit Terpenthinöl oder Zuckérlösung eine circularé Doppelbrechung zu erhalten, die Zahl der Prismen oder die brechenden Winkel i so vergrößern müfste, dafs der Versuch unmöglich würde.

4) Man mufs also Interferenzen zu Hülfe nehmen, um diese so schwachen circularen Doppelbrechungen zu messen, wenn man nicht die Drehungen anwenden will, oder vielmehr, man mufs durch die Interferenzen die obigen theoretischen Inductionen bestätigen, welche von einer besonderen Natur sind, und welche uns gegeben haben:

$$\delta = 2m \varphi \tan i.$$

Diefs habe ich anfangs durch mühsame und verwinkelte Verfahrensarten bewerkstelligt, allein zuletzt durch einen sehr einfachen Versuch, den ich jetzt beschreiben will.

Ich stelle ein homogenes Licht von gegebener Farbe hinter eine kleine verticale Oeffnung, und polarisire das durchgegangene Licht mittelst einer Turmalinplatte. Ein Meter von der kleinen Oeffnung stelle ich eine prismatische Glasplatte (*plaque-prisme*) auf, welche ein Meter hinter sich schöne Interferenzfransen erzeugt. Mit- telst zweier kleinen Glimmerblättchen erhält jeder der beiden interferirenden Strahlen dicht hinter der prismati-

schen Platte die Circularpolarisation, was (abgesehen von der Bemerkung unter No. 5) die Interferenzen nicht stört, obgleich die beiden Circularpolarisationen, wohl verstanden, von entgegengesetzter Natur sind.

Dieses gesetzt, stelle man hinter den beiden Glimmerblättchen einen dicken Bergkrystall so auf, daß die interferirenden Strahlen ihn längs der Axe durchlaufen, Nach dem zuvor Gesagten, gewinnt einer der Strahlen den Vorsprung vor dem andern, und die Dazwischensetzung des Krystalls verschiebt also die Fransen. Die Gröfse dieser Verschiebung ist leicht zu berechnen, wenn man sich erinnert, daß bei einer Krystalldicke von $\frac{90}{\alpha}$ (etwa 4,5 Millimeter) der eine Strahl eine halbe Wellenlänge vor dem andern gewinnt. Bei einem der von mir angewandten Krystalle entspricht die Verschiebung neun Fransen, d. h. bei Fransen von 0,5 Millim. Breite, 4 bis 5 Millim. Weges. Nimmt man statt des Bergkrystalls eine mit Drehkraft begabte Flüssigkeit, so erhält man eben so die Messung ihrer circularen Doppelbrechung, die direct durch die Bestimmung von δ unmeßbar seyn würde.

Da bei vorstehendem Versuch die Dazwischensetzung des Bergkrystalls oder der Flüssigkeit, schon vermöge der gewöhnlichen Brechung, die Fransen etwas verschieben muß, weil es unmöglich ist, die Ein- und Austrittsfläche vollkommen parallel zu machen, so ist es begreiflicherweise unumgänglich, diese Fehlerquelle zu entfernen. Bei meinen ersten Versuchen vertauschte ich die Glimmerblättchen gegen einander, und bewirkte dadurch eine Veränderung in der Natur der Strahlen und eine Verschiebung der Fransen um's Doppelte des Effects der Blättchen für jeden gegebenen Fall von Circularpolarisation. Allein man kann noch einfacher verfahren, wenn man den Krystall und die Glimmerblättchen unverändert läßt, und bloß die *Polarisationsebene* des

durch die schmale Oeffnung eindringenden Lichts um 90° dreht, wozu man offenbar nur die Turmalinplatte um 90° zu drehen braucht. Alsdann vertauschen die beiden Strahlen, bei Ankunft auf den Glimmerblättchen, gegenseitig die Natur ihrer Circularpolarisation. Auch die circulare Doppelbrechung ändert ihre Natur. Der Strahl, der im ersten Fall am meisten verzögert wurde, wird es im zweiten am wenigsten. Endlich werden die Fransen, ohne irgend eine Störung in dem System der Glimmerblättchen und dem doppelt circular brechenden Körper, verschoben um eine Gröfse, deren Hälfte die Wirkung dieses Körpers ist.

Sey nun diese Wirkung vorgestellt durch die Zahl n von Fransenbreiten, welche den Werth der Hälfte der gesammten Verschiebung für eine Plattendicke e ausdrückt. Die Dicke, welche einer Verschiebung von einer halben Fransenbreite entspricht, wird offenbar $\frac{1}{2} \frac{e}{n}$ und nach dem oben Gesagten würde man haben:

$$\varphi = \frac{\lambda n}{m e},$$

wenn man $\frac{90}{\alpha}$ durch $\frac{1}{2} \cdot \frac{e}{n}$ ersetzt.

5) Die circular polarisirten Strahlen bieten bei ihrer Interferenz eben so viele Eigenthümlichkeiten dar, wie bei ihren übrigen optischen Eigenschaften. So geben, genau genommen, zwei im entgegengesetzten Sinn circular polarisirte Strahlen bei ihrer Vereinigung immer eine constante Helligkeit, was für einen Gangunterschied sie auch besitzen mögen. Wenn aber einer von ihnen eine Verzögerung von einer halben Welle erlitten hat, so vereinigen sich beide zu einem gewöhnlich polarisirten Strahl, dessen Polarisationsebene rechtwinklich steht auf der des ursprünglichen Strahls, von welchem die beiden circular polarisirten Strahlen abstammen. Wenn man dann das Licht bei seinem Austritt analysirt, durch

eine Turmalinplatte, die der, welche die ursprüngliche Polarisation erzeugt, parallel ist, so hat man Dunkelheit dort, wo die Polarisationsebene um 90° gedreht ist, d. h. nach dem Obigen, wenn der Gangunterschied $\frac{1}{2}\lambda$ beträgt, ganz wie bei den gewöhnlichen Interferenzen. Die Gesetze der circularen Doppelbrechung, der Drehung der Polarisationsebene, und der Interferenzen circular polarisirter Strahlen sind also experimentell und theoretisch enthalten in den Formeln und in dem Versuch, welche ich so eben anführte, eben so wie die Aenderungen in der Geschwindigkeit circular polarisirter Strahlen in Substanzen, die diese Drehung erzeugen. Schliesslich bemerke ich noch, dass dasselbe experimentelle Verfahren durch Geschwindigkeitsmessungen, welche kein anderes zu liefern vermag, auszumitteln erlaubt, wie die längs der Axe des Bergkrystalls stattfindende circular Doppelbrechung des Bergkrystalls in die gewöhnliche Doppelbrechung übergeht, so wie man die Strahlen gegen die Axe neigt, worüber, selbst nach den wichtigen Untersuchungen von Airy ¹⁾, sowohl die Theorie als die Beobachtung noch eine grosse Dunkelheit übrig lässt.

III. Ueber die Richtungslinien des Sehens;

von Joh. Mile,

Professor an der ehemaligen Universität zu Warschau.

Die aus einem Punkte eines Gegenstandes divergirenden Strahlen werden, wenn sie die Hornhaut des Auges treffen, so gebrochen, dass sie sich convergirend weiter in's Auge fortpflanzen, und bei einer gewissen Entfernung des Gegenstandes, wo er am deutlichsten erscheint, sich in einem einzigen Punkt auf der Netzhaut vereinigen. Die auf diese Art aus vielen leuchtenden

1) Annalen, Bd. XXIII S. 259 und 264.

Punkten entstandenen Lichtbüschel treten aber convergirend in's Auge, kreuzen sich in demselben und divergiren alsdann. Ihre besonderen Vereinigungspunkte fallen also ausgebreitet auf die Netzhaut, und geben hier ein, in Hinsicht der Gröfse des Gegenstandes, verschiedenes, aber der Entfernung proportionales, in Hinsicht der Gestalt und Farbe aber ganz gleiches Bild.

Ob zwar nun jeder Lichtpunkt des Gegenstandes einen kegelförmigen Büschel Lichtstrahlen in's Auge schickt, die sich alsdann von verschiedenen Punkten der Hornhaut xz (Fig. 1 Taf. II) auf der Netzhaut in einem Punkt c vereinigen, also das Sehen des Lichtpunktes b durch alle Strahlen geschieht, so versetzt das Gefühl den Lichtpunkt b doch nur in die Richtung eines einzigen constanten Strahls cdb ; denn geschähe dieses in der Richtung aller Strahlen cxb , cdb , czb , so würde uns der gesehene Lichtpunkt b nicht an einem einzigen Punkt o erscheinen, sondern ausgebreitet in eine Fläche rs . Auch würden in solchem Falle die Objecte, welche sich auf dem Wege aller Strahlen befinden, z. B. die Stifte mna den Punkt b decken, während diefs nur einer in a ; auf dem Wege db , thut. Man scheint also den Punkt b nur in der Richtung eines einzigen Strahls, wie durch ihn zu sehen, und deswegen hat man ihn *Richtungsstrahl* genannt.

Ogleich das Erblicken eines Lichtpunktes an einem gewissen Ort, aufserhalb des Auges in der Richtung eines einzigen Strahls geschieht, so kann es doch nicht von einer besonderen Wirkung dieses einzigen Lichtstrahls abhängen. Denn aus physikalischen Gründen läfst sich's gar nicht einsehen, warum nicht alle Strahlen desselben Kegels, die doch nur einen gemeinschaftlichen Ausgangspunkt b haben, und in einem einzigen Punkt c zusammenkommen, gleichen Antheil daran haben, und nur einer unter ihnen den Vorzug, die Richtung des Sehens anzugeben, besitzen sollte? Dafs diefs wirklich

nicht der Fall sey, zeigt der folgende Versuch. Sieht man durch eine ganz kleine Oeffnung d' (Fig. 1 Taf. II) in ein ungefähr 10 Zoll langes Röhrchen hinein, so erblickt man die zweite Oeffnung b' , die sich in der Entfernung des deutlichen Sehens befinden muß, als einen rein begränzten Lichtpunkt. Bleibt dieser Punkt und das Auge fixirt, und bewegt man das vordere Ende nach der einen und der andern Seite (doch nicht mehr als etwa $1\frac{1}{2}$ Linien, weil dieß der Durchmesser des Sehloches ist), so sieht man b' fortwährend und unverrückt an demselben Ort ¹⁾. Betrachtet man einen Lichtpunkt in der deutlichen Sehweite durch ein kleines Kartenloch, so kann man dieses auch von einem zum andern Rande des Sehloches hinbringen, und doch sieht man den Lichtpunkt an derselben Stelle unverrückt. Wenn aber das Loch am Rande des Sehloches gestellt ist, so kommt ja der sogenannte Richtungsstrahl $b'd'$ gar nicht in das Auge, sondern nur der seitliche Kegelstrahl $b'z'$. Man sieht hier also den Punkt b unbeweglich an denselben Ort, wie in der Richtung des Richtungsstrahls $d'b'$, aber ohne diesen, und doch eben so, als vermittelt desselben. Es giebt auch Augenlagen, wie wir später (Fig. 24 Taf. II) sehen werden, wo der sogenannte Richtungsstrahl, selbst beim gewöhnlichen Sehen, nicht in's Auge gelangen kann, und wo doch in seiner Richtung das Sehen geschieht, wo es also auch durch andere Strahlen, aber desselben Kegels und desselben Ausgangspunktes, die also auch auf dieselbe Stelle der Retina das Bild des Lichtpunktes werfen, vermittelt wird.

- 1) Nur eine Veränderung wird hier fühlbar; nämlich der Lichtpunkt b' erscheint etwas gefärbt am Rande. Dieß kommt aber davon her, daß die seitlichen, schief in die Cornea eintretenden Strahlen bx , bz mehr gebrochen werden, also auch ihre Farbenzerstreuung, da sie hier durch das kleine Loch allein in's Auge kommen und durch die mittleren Strahlen nicht verwischt werden, fühlbar wird.

Auch das Decken des Lichtpunktes b geschieht in diesen Fällen, wo man es durch ein kleines Loch sieht, in anderen Richtungen, als wie dann, wenn man es mit offenem Auge betrachtet. Bringt man im Rohre $b'd'$ (Fig. 1 Taf. II) auf dem geraden Wege von einem zum andern Loche einen Stift an, so muß dieser den Durchgang der Strahlen versperren, und da er sich mit dem Rohre bewegt, es in jeder Lage bm , ba , bn thun. Wird aber ein Stift vor einem offenen Auge, eben so wie der im Rohre, von m nach n bewegt, so wird er den Lichtpunkt b nur in der Lage ba decken, nicht aber wenn er, seitwärts von a , in m oder n sich befindet. Im ersten Falle geschieht also die Deckung in der Richtung aller Strahlen des Lichtkegels, im zweiten, nur in der Richtung eines einzigen, nämlich des Richtungsstrahles. Das Decken im ersten Falle kommt aber augenscheinlich vom Abhalten des Lichtes von der Retinastelle c , also durch Schattenbildung, welches beim offenen Auge deswegen nicht stattfinden kann, weil die Nebenstrahlen desselben Kegels, die den Stift umgehen und im Rohre, von der vorderen das Loch umgebenden Wand abgehalten werden, hier in's Auge gelangen, auf dieselbe Retinastelle c fallen, also den Schatten verwischen.

Sind zwei Stifte hinter einander fixirt, und wird ein Kartenloch vor dem auch fixirten Auge bewegt, so wird man nur in der Mittellage den Stift b durch a (Fig. 1 Taf. II) bedeckt sehen; in den Seitenlagen werden aber die Stifte aus einander zu gehen scheinen. Fällt der hintere Stift in die deutliche Schweite, so erscheint er unverrückbar, und nur der vordere bewegt sich nach der entgegengesetzten Seite der Kartenbewegung; fällt aber der vordere in die deutliche Schweite, so scheint dieser still zu stehen, und der entfernte bewegt sich nach der andern Seite, nämlich jetzt nach derselben Richtung wie die Karte bewegt wird, also, wie früher von

a gegen *m*, jetzt von *o* gegen *s*, wenn wir die Bewegung des Kartenloches von *d* nach *z* annehmen. Wenn man den Versuch nur mit der Hälfte des Sehloches wiederholt, indem man das Loch nur eine halbe Linie vom Kartenrande anbringt, so sieht man mit der offenen Hälfte des Auges über den Kartenrand hinweg, daß die Objecte *ab* unverrückt bleiben, mit der andern Hälfte durch's Loch, daß sie auseinandergehen und zusammenkommen. Also auch hier findet das Gedeckteyn des Lichtpunktes *b* durch *a* in der Richtung des Richtungsstrahls nur alsdann statt, wenn viele Strahlen desselben Kegels das Sehen zu Stande bringen, und nicht dann, wenn nur ein kleiner Theil dazu verwendet wird.

Aus dem Obigen folgt also: 1) daß ein jeder Strahl des gemeinschaftlichen Kegels, der nur in's Auge gelangen kann, ein Sehstrahl ist, weil er, sowohl mit andern zusammen, als auch abgesondert, das Sehen des Lichtpunktes, von welchem er ausstrahlt, vermitteln kann; 2) daß nicht vorzugsweise ein einziger Strahl, sondern alle desselben Kegels den Lichtpunkt als fixirt an einem Ort außerhalb des Auges, also in einer und derselben Richtung, sehen lassen; 3) daß das Decken des Lichtpunktes durch Stifte auf dem Wege aller Strahlen, oder auf keinem geschehen kann, was nur davon abhängt, ob man auch die übrigen Kegelstrahlen in's Auge hineinläßt oder nicht; 4) daß es nicht der Richtungsstrahl ist, der die Richtung nach dem Lichtpunkte fühlen läßt, weil er fehlen kann, ohne das Sehen des Lichtpunktes, als feststehenden, an einem bestimmten Ort, aufzuheben. Das Sehen des Lichtpunktes in einer bestimmten Richtung, an einen unverrückbaren Ort, muß also nicht von einem besonderen Einwirken des Richtungsstrahls, sondern von anderen Umständen abhängen.

Wenn wir den Punkt *b* nur durch *a*, und nicht durch *m* oder *n* gedeckt sehen, so muß das Abhalten des Lichtes durch die Stifte nicht die Ursache davon

seyn; denn die Stifte m und n verwehren eben so wie a einem Theile der Strahlen den Eintritt in's Auge, und die übrigen Strahlen desselben Kegels umgehen eben so den Stift a als die Stifte m und n , und löschen den Schatten aus. Dieses Auslöschen ist vielmehr ein Grund dafür, daß auch der Stift a den Lichtpunkt b nicht decken sollte, was er doch thut. Die Ursache dieses Deckens muß also eine andere seyn. Sie liegt darin, daß die der Lichteinwirkung offen stehenden Stifte nicht nur Lichtabhaltend, schattenwerfend, sondern auch lichtzerstreuend wirken, indem sie selbst zu Lichtpunkten werden, die ihre besonderen Bilder auf die Retina werfen. Schattenwerfen geschieht nur in einer Linie, in derselben wie der Gang der einzelnen Strahlen, also im Lichtkegel nach unendlich vielen Richtungen der besonderen Strahlen, und kann aufgehoben werden durch andere Strahlen, die auf die Stelle des Schattens fallen, also durch andere Strahlen desselben Kegels, die zu derselben Stelle auf der Retina gelangen. Wehrt man solchen Zutritt durch kleine Sehlöcher ab, so wird der Schatten auch sichtbar. Lichtzerstreuen hingegen geschieht in unendlich vielen Linien ringsherum, die gegen das Auge zu einen Kegel bilden und auf der Retina in einer bestimmten Stelle sich versammeln, wo sie ein Bild des Lichtpunktes geben. Die Lichtpunkte a und b (Fig. 1 Taf. II) haben aber eine solche Lage, daß ihre Bilder auf dieselbe Stelle im Augengrunde fallen müssen, also einen und denselben Punkt der Retina afficiren, dem Gefühle also auch als eins, als an demselben Ort außerhalb des Auges vorhanden, als sich deckend, erscheinen. Die Lichtpunkte m und n werfen aber ihre Bilder auf besondere Stellen der Retina, und müssen also als an andern Orten vorhanden, also als den Punkt b nicht deckend, gefühlt werden. Wir müssen also zweierlei Art des sich Deckens der Objecte unterscheiden: 1) durch Verschattung, welche in allen Richtungen der Kegelstrah-

len geschehen kann, und 2) durch das zusammenfallende Bilderwerfen, welches nur in der Richtung einer einzigen Linie stattfindet. Ein bekannter Versuch zeigt diesen Unterschied auffallend. Bewegt man eine Stecknadel nahe vor dem Auge, so erkennt man, obgleich sie wegen der Nähe ein undeutliches Bild giebt, doch ihre wahre Lage und Bewegung. Schiebt man aber ein Kartenloch vor die Nadel, so erscheint sie umgekehrt gestellt und bewegt. Im ersten Falle ist die Nadel *a* (Fig. 2 Taf. II) als ein von *b* nach *c* sich bewegender Lichtpunkt zu betrachten, dessen Richtungsstrahlen im Auge sich kreuzen, also ein umgekehrt gestelltes und bewegtes Bild geben, welches aber dem Gefühle wie alle übrigen aufrecht erscheint. Im zweiten Falle aber wirft das Loch *i* als Lichtpunkt einen Lichtkegel, welcher aber wegen der Nähe nicht in einem Punkt sich vereinigt, sich auch nicht kreuzt, sondern vielmehr gerade in einer Lichtscheibe *mn* sich ausbreitet. Die in diesem Lichtkegel versenkte Nadel muß also ihren Schatten auf diese Lichtscheibe aufrecht werfen, welches aber als umgekehrt gefühlt wird. Daß es Schatten sey, zeigt die schwarze Farbe des Nadelbildes. Bewegt man einen weißen Zwirnfaden vor dem Kartenloch, den man von der Seite beleuchtet, so sieht man zwei sich nach entgegengesetzten Seiten bewegende Streifen, aber nur der eine direct erhaltene ist weiß, der andere bleibt dunkel.

Die wesentliche Ursache, die eigentliche physiologische Bedingung des sich Deckens der Lichtpunkte ist also das Zusammenfallen ihrer Bilder auf der Retina; die physische oder äußere Bedingung kann aber keine andere seyn, als das Zusammenfallen der Richtungsstrahlen dieser Lichtpunkte; denn nur zusammen fortgehende Strahlen können zusammen an einer einzigen Stelle der Retina anlangen. Von zweien Lichtkegeln kann aber ein jeder nur einen einzigen Strahl dazu hingeben; denn nur die einzigen Strahlen *ad* und *bd* (Fig. 3 Taf. II)

fallen zusammen, alle übrigen kreuzen sich. Die unmittelbare Folge davon ist aber diese, daß alsdann auch die Scheitel dieser Lichtkegel *b*, *a* (Fig. 3 Taf. II) oder die Lichtpunkte selbst auf derselben geraden, von den beiden zusammengefallenen Strahlen gebildeten Linie *bd* sich befinden müssen. Diefes erklärt, warum nur die, auf einer geraden, die beiden Punkte *a*, *b* (Fig. 1 Taf. II) verbindenden Linie *do* sich befindenden Objecte sich decken, und nicht *mz*, und warum diese Richtungslinie constant und nur eine einzige für jede Lage der Lichtpunkte ist.

Selbst durch Veränderungen des geraden Weges in oder außerhalb des Auges können die einmal zusammengefallenen Lichtstrahlen nicht mehr aus einander kommen, also keine Auseinanderverschiebung ihrer Bilder zur Folge haben, und auch keine Veränderung im Gefühle selbst hervorbringen. Wären z. B. *ab* (Fig. 4 Taf. II) die zwei Lichtpunkte, die eine solche Lage hätten, daß ihre zwei Strahlen *ad* und *bd* mit der Richtungslinie zusammenfielen und in ein dichteres, schief gestelltes Mittel *ef* eintreten würden, so müßten sie auch auf dem ganzen übrigen Wege zusammen bleiben, alle möglichen, auch die größten durch Refraction hervorgebrachten Veränderungen der Richtung zusammen erleiden, und doch am Ende auf einen einzigen Punkt *c* fallen, also sich deckende Bilder geben, so daß die Empfindung eines solchen gemeinschaftlichen Eindrucks nicht anders ausfallen könnte, als wenn dieser in der geraden Linie *badc* entstanden wäre. Das Decken der Objecte ist also nicht nur auf einer geraden Linie möglich, und viele Punkte auf dem sehr krummen Lichtwege, wie *dhiklm*, werden ihre Bilder nur auf einen Punkt *c* werfen können, und also, wenn auch hin und her zerstreut, auf der Netzhaut als an einem Ort vorhanden gefühlt. Dasselbe gilt ja auch für die Lichtpunkte, die in verschiedenen Orten vor dem Auge zerstreut sind. Wenn man ihnen

nur eine solche Richtung giebt, daß sie in's Auge auf demselben Wege *ba* eintreten, so erscheinen sie auch dem Gefühle nur an einem Ort. Die zerstreuten herumgeworfenen Lichtpunkte *nopqr* durch die Spiegel *st* und *uw* in die Richtung *ab* gebracht, würden ja auch im Punkte *c* sich deckende Bilder geben, woher man sie auch nur an einem Ort sieht. Man empfindet also nicht den Weg des Lichtes, nicht seinen Gang, sondern nur seine Ankunft an irgend einer Stelle der Netzhaut; das unmittelbare Gefühle sind hier nur die zusammenfallenden Bilder einzig und allein, die Richtungen der sie vermittelnden Strahlen sind hier nur das Hinzugedachte. Der Richtungsstrahl kann also auch fehlen, ohne daß wir es gewahr werden.

Aus dem oben Auseinandergesetzten, folgt also, daß man zwei sich deckende Lichtpunkte unverrückt an einem und demselben Ort nur deswegen sieht, weil man ihre Bilder unverrückt an einer einzigen Stelle der Netzhaut fühlt. Das Vermittelnde, der Gang der Strahlen vom Lichtpunkte zum Bildpunkte, ist freilich hier wesentlich, ohne welchen kein Sehen möglich ist; da es aber so viele zu einem Kegel ausgebreitete Strahlen giebt, so kann dieser oder jener Strahl vom Auge abgehalten werden, ohne das Sehen aufzuheben, und ohne daß dadurch die Endpunkte der zwei, in der Cornea mit ihren Basen zusammenstossenden Lichtkegel, nämlich der Ausgangs- oder Licht-, und der Vereinigungs- oder Bildpunkt, sich verrücken sollten. Alle Lichtstrahlen der beiden Kegel wirken also hier zusammen, um die Bilder an einer gewissen constanten Stelle der Netzhaut, die nur einem einzigen Ort außerhalb des Auges entspricht, hervorzubringen, und nicht nur die Richtungsstrahlen allein. Und da man selbst dem mittleren Theil des Lichtkegels, wo auch der Richtungsstrahl sich befindet, den Eintritt in's Auge, durch das Vorhalten eines ungefähr eine halbe Linie breiten Streifens vor die

Mitte des Sehloches, verwehren kann, ohne das Sehen der Objecte an demselben Ort zu verhindern, so folgt daraus, daß der Richtungsstrahl zum Sehen gar nicht nothwendig, gar nicht wesentlich ist. Um also einer möglichen Verwirrung der Gedanken, als wären in den Lichtbüscheln noch besondere, die Richtung angegebende Strahlen, zu entgehen; schien es mir nöthig in der Benennung das Wort Strahl ganz auszulassen; also werde ich statt Richtungsstrahl, Gesichtsstrahl, Sehstrahl, die bald etwas besonderes, bald dasselbe ausdrücken sollen, mich des Ausdrucks *Richtungslinien des Sehens* oder *Directionslinien* bedienen. Sie sind nichts Wirkliches, und nur fingirt, sind aber nöthig, um die außerhalb des Auges und in demselben stattfindenden Lichtrichtungen graphisch anzugeben und ihr Erkennen zu erleichtern. Richtungslinie des Sehens ist also eine gerade Linie, die nicht gefühlt wird, die man sich nur denkt als gezogen durch die Mitte der sich deckenden Gegenstände, und die, im Auge gebeugt oder ungebeugt, je nachdem der auf sie fallende Strahl gebrochen oder ungebrochen im Auge fortgeht, zuletzt auf die Mitte der sich deckenden Bilder dieser Gegenstände fällt, auf die übrigens außerhalb des Auges immer wirklich einzelne Strahlen von jedem besonderen Lichtkegel fallen, im Auge aber dieß nicht immer, und nur alsdann, wenn diesen Strahlen der Eintritt in das Auge nicht versperrt ist, was aber, wenn es stattfindet, nicht verhindert, daß auf das Ende der fingirten Linie das Bild vom Lichtpunkte durch Nebenstrahlen doch hinfällt.

Alle in verschiedener Entfernung auf dieselbe Richtungslinie fallenden Lichtpunkte geben also an derselben Stelle der Netzhaut ihre Bilder. Aber in der Größe solcher concentrischen Bilder muß ein Unterschied stattfinden, denn es giebt nur eine Entfernung, nämlich die des deutlichen Sehens, von wo aus ein Lichtpunkt ein auch in einem Punkt zusammengezogenes Bild giebt. Nur

bei dieser Entfernung der Lichtpunkte, und wenn die Basis ihrer Lichtkegel, im Verhältniß zur Länge, wegen der Enge des Schloches, sehr klein ist, wodurch die seitlichen Strahlen des entfernteren Objects, welche den näheren deckenden umgehen, vom Eintritte in's Auge abgehalten werden, kann ein wirkliches Decken stattfinden, das heisst, der nähere Gegenstand die Strahlen des entfernten ganz aufhalten, und sie nicht bis zu der Stelle, wo sein Bild ist, gelangen lassen. Die beiden Deckungsarten wirken hier zusammen, aber nicht vollständig; der nähere Gegenstand hält freilich das Licht des entfernten vom Auge ab, aber er kann doch keinen Schatten werfen, weil er, selbst beleuchtet, einen Lichtpunkt abgibt, also sein eigenes Bild auf die Retina wirft. Das Schloch im Menschenauge hält im Durchmesser wenig mehr als eine Linie, und die deutliche Sehweite, auch bei dem kurzsichtigen, mehr als 100 Mal so viel. Die Strahlen, die sie also durchläßt, bilden einen Kegel, dessen Scheitelwinkel nur ungefähr einen halben Grad hält; die entfernten werden von der Iris aufgehalten. Wenn man also in dieser Entfernung zwei Stifte, etwa zwischen 8 und 12 Zoll vom Auge, in einer Richtungslinie betrachtet, so sieht man den Stift *b* (Fig. 1 Taf. II) gar nicht, nur den *a*. Dieß ist ein Beweis, dafs nur ein Bild von *a* auf der Netzhaut vorhanden ist, welches nur von den mittelsten Strahlen gebildet wird, die peripherischen aber *bx*, *bz*, die das Object *a* umgehen, von der Irishaut aufgehalten werden. Nähert man aber dem Auge beide Stifte oder entfernt sie, oder nähert man *a* und entfernt *b* (Fig. 5 Taf. II), so kann auch die Enge des Schloches nicht mehr verhindern, dafs die vom entfernten Object herkommenden und den näheren umgehenden Strahlen nicht in's Auge gelangen, wodurch zwei concentrische und erweiterte Bilder an derselben Stelle der Netzhaut entstehen. Die Strahlen aus dem zu nahen Object *a* werden von der Retina, noch ehe sie in

o zusammenkommen, aufgehalten, und ihr Bild breitet sich auf *rs* aus; die aus dem zu entfernten *b* kreuzen sich aber früher ehe sie die Retina berühren, und fallen alsdann auch auf die ausgebreitete Stelle *rs*. Daraus aber kann kein reines Bild entstehen, denn wir sehen beide auf einander, wie Scheiben ausgebreitet, blafs, undeutlich, wechselsweise durchscheinend, und sind die Farben der Objecte verschieden, so vermischen sie sich. Sind beide Objecte zu entfernt oder zu nahe, so fallen ihre beiden Bilderscheiben gerade auf einander; ist aber nur eins sehr entfernt und das andere zu nahe, so wirft der Stütz *a* (Fig. 5 Taf. II) ein gerades, und *b* ein umgekehrtes Bild an derselben Stelle *rs*, wodurch die Undeutlichkeit sich noch vermehrt.

Das Punkt- oder Scheibenbilden auf der Retina ist Ursache, dafs wenn man ganze Reihen gleich entfernter Lichtpunkte, wie es die Körperflächen sind, betrachtet, man sie nur in der deutlichen Sehweite, als mit einer scharfen Linie begränzt, und ihre kleinsten Theile als besondere, z. B. verschiedenfarbig punktirt, gestreift u. s. w. sieht. Die zu nahen oder sehr entfernten Objecte erscheinen aber undeutlich in ihren Umrissen und gemischt in ihren Farben, z. B. Bäume mit verschiedenfarbigen Blättern, abgerundet und in einer gemischten Farbe, weil ihre Lichtpunkte übereinanderreichende, und also sich deckende und vermischende Scheiben bilden. Gränzen verschiedenfarbige Flächen an einander, so scheinen ihre Ränder durch eine blasse Mittelfarbe in einander überzugehen; sie erscheinen wie mit Bändern umgeben, die desto breiter ausfallen, je entfernter die Gegenstände sind, die aber, weil ihre Breite nicht mit der Gröfse der Gegenstände, sondern nur mit ihrer Entfernung gleich zunimmt, an grofsen nicht so leicht bemerkt werden, als an kleinen, z. B. Blitzableitern, Kreuzen, Mondshörnern u. dergl.

Die aus einem einzigen Lichtpunkte kommenden
Strah-

Strahlen können also, wenn er sich nicht in der deutlichen Sehweite befindet, die Retina in sehr vielen Punkten rings um den Richtungslinien-Punkt afficiren. Wenn aber zwei Lichtpunkte eine sehr verschiedene Lichtintensität besitzen, so wird immer noch ein jeder von ihnen seine eigene Scheibe in der zugehörigen Richtungslinie werfen, aber nur die hellere wird gefühlt, die andere wird gar nicht gesehen. Zwei Lichtflammen, jede in einem besonderen Fenster eines entfernten Hauses, erscheinen dem Kurzsichtigen als zwei über einander reichende Lichtscheiben; die ganze Zwischenwand wird im Gefühle vermisst. Aus demselben Grunde muß auch eine dunkle, zwischen zwei hellen sich befindende Fläche, schmaler erscheinen, als sie wirklich ist, z. B. ein Fensterrahmen. Wenn man an irgend einer solchen Gränzlinie das Licht vom Auge abhält, so verschwindet die Lichtscheibe und der dunkle Körper wird jetzt hier gefühlt; er scheint auf die ihm gebührende Stelle einzuschreiten. Da solche Bewegungen, die bei fixirtem Auge und Lichtpunkte sich zeigen, vielleicht einen Einwurf gegen die Stabilität der Richtungslinien abzugeben scheinen könnten, so müssen wir hier einige besprechen, um das Gegentheil zu beweisen.

Die Richtungslinie des Lichtpunktes *f* (Fig. 6 Taf. II) am Rande eines entfernten Fensterrahmens *fl* fällt auf *c* als Mittelpunkt der Scheibe *do*, und das Bild des finstern Rahmens *gc* scheint sich schon bei *o* zu endigen. Schiebt man nun den Finger *h* vor's Auge, so scheint der Rand *f* in derselben Richtung, als wenn ihn der Finger fortschiebe, sich zu bewegen, und er wird convex. Diefs kommt aber augenscheinlich davon, daß der Finger *h* den Theil *csio* des Lichtkegels, welcher den Theil *co* der Lichtscheibe bildete, abschneidet, also das dunkle Bild des Rahmens *f* nicht von *g* bis *o*, sondern bis *c*, nämlich so weit wie es sich wirklich erstreckt, jetzt gesehen wird. Auch erscheint es jetzt, da es von seiner Licht-

scheibe entblößt ist, viel deutlicher; deswegen bringen auch die Kurzsichtigen ihre Augenlieder an einander, wenn sie deutlicher sehen wollen. Bringt man zwei sehr entfernte oder dicht vor dem Auge gegen eine helle Wand gehaltene Fingerspitzen leicht gegen einander, so sieht man in dem Augenblicke, als man ihre Berührung fühlt, daß sie durch einen von beiden Seiten hervorschießenden schmalen dunkeln Streifen sich verbinden, und durch ihn abgesondert zu seyn scheinen. Solche Gestalt müssen aber auch die Bilder der Finger auf der Retina haben, weil nämlich die Lichtpunkte an den Rändern der Finger als eine Reihe lichter Scheiben über diese Ränder im Bilde, mit Ausnahme der Berührungspunkte *rs* (Fig. 7 Taf. II), hinwegreichen, also auch mit Ausnahme dieser Stellen die Fingerspitzen verkleinern, was nur wegen der zu großen Nähe am Auge, wodurch sich der Gesichtswinkel vergrößert, nicht bemerkt wird. Bringen wir die Finger aus einander, so zieht sich *rs* in die Finger zurück, weil jetzt auch zu dieser Stelle das Licht einen Zutritt bekommt, hier auch Lichtscheiben, welche *rs* decken, bildet, und also diese Stelle abrundet. Entfernt man die leise an einander gebrachten Finger langsam bis zur deutlichen Schweite, so verkürzt sich der Streifen *rs* stufenweise, bis man die Finger am Ende als einander berührende Halbkugeln sieht. Die Richtungslinien verändern hier also gar nicht ihre Lage. In der deutlichen Schweite fallen diejenigen Richtungslinien, die uns die Gränze des Fingers sehen lassen, auf diese Gränze des Retinabildes als Punkte; aus der undeutlichen Schweite fallen sie auch auf dieselben Stellen, aber als Mittelpunkte von lichten und dunkeln Scheiben, wovon aber nur die lichten gefühlt werden, so daß das Gefühl die Gränze des gesehenen Körpers nicht dort ansetzt, wo die Richtungslinien sie bestimmen, sondern dort, wo auf der Retina das Lichte endet, und das Dunkle anfängt.

Wenn man nur zu einzelnen Punkten einer Scheibe auf der Retina, durch kleine Kartenlöcher Licht zulässt, so wird sie augenscheinlich nur an dieser Stelle es fühlen; durch Verschiebung des Loches werden aber andere Stellen beleuchtet, und durch mehrere Löcher mehrere Stellen. Man bekommt dadurch Erscheinungen von Vervielfältigungen und Bewegungen der Objecte bei fixirtem Auge und Gegenstande, die auch gegen die Unität und Stabilität der Richtungslinien sprechen würden, wenn das Gegentheil sich nicht nachweisen liefse. Sieht man durch ein bis an den Rand des Sehlochs vorgeschobenes Kartenloch, so decken sich die auf derselben Richtungslinie befindenden Punkte *abo* (Fig. 1 Taf. II) nicht mehr (wie wir schon im fünften Absatze dieser Abhandlung sahen); das Object *a* scheint nach der entgegengesetzten, *o* aber nach derselben Seite wie die Kartenbewegung sich zu wenden, *b* steht stille, wenn es in der deutlichen Sehweite sich befindet. Die Ursache davon ist aber, daß jetzt die Retina von diesen Objecten an besonderen drei Stellen *r c s* (Fig. 8 Taf. II) afficirt wird. Der Lichtpunkt *b* wirft nämlich seine Strahlen aus der deutlichen Sehweite auf einen Punkt *c* durch oder ohne vorgehaltenen Kartenloch, weil alle Kegelstrahlen, sowohl insgesamt als einzeln, nach diesem Punkt trachten. Der Lichtpunkt *a* auf derselben Richtungslinie würde ohne Kartenloch die Scheibe *rs* mit ihrem Mittelpunkt auf *c* werfen; aber die Karte hält dieses Licht auf, und nur ein kleiner Theil durch das Loch, nicht in der Richtung der Richtungslinie, sondern in der des Kegelstrahls *azz*, in welcher auch der Schatten fallen würde, bekommt Zugang zu einem einzigen Punkte *r* der Scheibe *rs*, und hier, in der Entfernung von *c*, wird es als besonderes Bild gefühlt. Zuletzt würde auch der auf derselben Richtungslinie sich befindende Punkt *o*, wegen der zu großen Entfernung, auch eine Scheibe *rs* werfen ohne vorgehaltene Karte; durch das

Löcher gelangen aber doch Strahlen, nicht in der Richtung der zugehörigen Richtungslinie, sondern in der des zugehörigen Kegelstrahls, nach den Punkt s , die auch als besonderes Bild gefühlt werden. Sieht man die Objecte durch zwei Löcher in der Karte, so erscheinen (wie es aus dem Scheiner'schen Versuch bekannt ist) die Objecte doppelt, ausgenommen das in deutlicher Sehweite sich befindende, was man aus der Fig. 9 Taf. II, die nur eine Verdoppelung der Fig. 8 Taf. II ist, ersieht. Werden mehr Löcher angebracht, so vervielfältigen sich die Bilder. Alle diese Vervielfältigungen, Verschiebungen und Bewegungen der Bilder auf der Retina, die also als solche auch gefühlt werden, hängen gar nicht von irgend einer Veränderung in der Lage der zugehörigen Richtungslinie ab. Diese bleibt hier unverrückt zwischen dem fixen Lichtpunkte und dem Mittelpunkt der entsprechenden Lichtscheibe auf der Retina, der hier auch fix bleibt, weil alle beschriebenen Veränderungen nur um ihn herum stattfinden. Sie geschehen also in der Richtung der andern, aber zu demselben Kegel gebörenden Strahlen, befolgen also die Richtung der Schattenbildung.

Bis jetzt haben wir nur im Gesichtsfelde die mittlere, mit der Augenaxe, also auch mit der Corneanormale zusammenfallende Richtungslinie betrachtet, die auch deswegen, weil der auf sie fallende Strahl ungebrochen in's Auge vordringen kann, gerade fortgeht. Welche Lage werden aber die seitlichen, die von der Augenaxe abweichenden Richtungslinien haben? Keine andere ist hier möglich, als auch eine auf die Corneanormale fallende, so daß also alle Richtungsstrahlen ungebrochen, also gerade in die Cornea eintreten. Denn wollten wir auf einen Augenblick zugeben, daß eine Linie bn (Fig. 10 Taf. II), welche ihre Richtung gegen einen tiefer im Auge liegenden Punkt, als es der Cornea-Mittelpunkt z ist, nimmt, und welche alsdann, gegen die Normale dx sich

beugend, nach c kommen müßte, die Richtungslinie wäre, so würde ihr der Charakter, von ihren Lichtpunkten zusammenfallende Bilder auf der Retina zu liefern, abgehen, weil ja diese Linie bnc (Fig. 10 Taf. II) die nämliche Lage hat wie bzc (Fig. 1 Taf. II), auf welcher der sich befindende Punkt n den Punkt b nicht deckt. Unter den übrigen zu demselben Ausgangspunkt b (Fig. 10 Taf. II) gehörenden Strahlen muß aber einer wie b,c sich vorfinden, welcher gerade auf die Corneanormale xz fällt; dieser wird also der Richtungsstrahl des Lichtpunktes b seyn, weil er die nämliche Lage wie b,c (Fig. 1 Taf. II) hat, also auch wie dieser den Charakter, sich deckende Bilder zu geben, besitzt. Wenn wir umgekehrt mit den meisten Schriftstellern zugeben wollten, daß die Richtungslinie as (Fig. 10 Taf. II) diesseits der Corneanormale mz fallen soll, so würde sie, gegen diese Normale sich beugend, den Weg st nehmen müssen; aber auch dann würde irgend ein Strahl at auf die Normale rz fallen, und kein anderer als dieser würde, aus schon auseinandergesetzten Gründen, die Richtungslinie des Lichtpunktes a seyn.

Wenn aber die Richtungslinien nur auf die Corneanormalen fallen können, so muß ihr Kreuzungspunkt in dem Mittelpunkt der Corneakrümmung liegen. Der Radius der Cornea im menschlichen Auge beträgt aber, nach Sömmering, 3,3 Par. Linien in einem Auge, dessen Längsaxe 10 Linien hat. Dieser Kreuzungspunkt liegt also 3,3 Linien hinter dem vordersten Punkt der Cornea, oder 1,7 vor den Mittelpunkt des Auges, oder fällt nur ein Weniges vor das erste Drittel der Augenaxe.

Daß der Kreuzungspunkt der Richtungsstrahlen constant in den Mittelpunkt der Krümmung eines, wie das Auge, nur mit einer einzigen Fläche brechenden Mittels fallen muß, werden wir auch aus der folgenden Betrachtung der gewöhnlichen Linsen ersehen. Eine gewöhnli-

che Linse wirft das Bild vom Gegenstande umgekehrt, aber in derselben Grösse, wenn die Entfernung des Licht- und Bildpunktes gleich von beiden Seiten ist (Fig. 11 Taf. II). Der Kreuzungspunkt der Richtungslinien, oder der den Lichtpunkt mit dem entsprechenden Bildpunkt vereinigenden Linien, fällt hier in die Mitte der Linse, und diese Linien sind mehrfach geknickt, weil sie nicht auf die Normalen der Linsenkrümmung fallen. Eine Kugel von demselben Radius (Fig. 12 Taf. II) könnte nichts Wesentliches an der Sache ändern, nur würde der Abstand des Bildes vom Gegenstande um ihren Durchmesser grösser ausfallen. Auch würden die Richtungsstrahlen hier auf die Normalen fallen, also in geraden Linien durchgehen können. Selbst in einer sehr verlängerten Linse (Fig. 13 Taf. II) würde auf dieselbe Art das Bild entstehen; auch hier würde der Mittelpunkt der ganzen Linse der Kreuzungspunkt der Richtungslinien seyn, welche wieder geknickt, aber nach der andern Seite, wie in Fig. 11 Taf. II ausfallen würden. Wie wir also sehen, so ist in einer Linse, die das Licht hinein und heraus läßt, also mit beiden Flächen auf den Gang der Strahlen einwirkt, die Lage des Kreuzungspunktes nicht constant im Mittelpunkt der Krümmung der brechenden Fläche, und nur dann ist dies der Fall, wenn die Mittelpunkte der beiden Flächen zusammenfallen, also nur in einer Kugel. Ausserdem fällt der Kreuzungspunkt vor oder hinter den Mittelpunkt, aber immer doch in die Mitte der Linse. Aber auch dies ist nur dann der Fall, wenn das Object in einer solchen Entfernung vor der vorderen Fläche der Linse sich befindet, daß auch das Bild in einer gleichen von der hinteren sich bildet. Entfernt man aber das Object von der vorderen Fläche, so nähert sich, wie dies allgemein bekannt ist, das Bild der hinteren, und wird kleiner. Wir wollen jetzt sehen, was dies für Veränderungen in der Lage des Kreuzungspunktes hervorbringt.

Es mag a (Fig. 14 Taf. II) der Lichtpunkt seyn, dessen einer, von den vielen Strahlen, durch den Mittelpunkt der vorderen Krümmung geht, also in einer geraden Linie bei r anlangt, und erst hier beim Heraus-treten nach b sich beugen wird. Ein anderer unter den vielen Strahlen an wird aber, nachdem er in n gebrochen worden ist, eine solche Lage annehmen, daß er auf z den Mittelpunkt der hinteren Fläche fallen läßt, also ungebrochen nach b gehen wird, um hier mit den übrigen Strahlen desselben Kegels den Bildpunkt b vom Lichtpunkte a zu bilden. Die diese beiden Endpunkte verbindende zickzackartige Richtungslinie wird also in der Mitte der Linse w mit der Axe derselben sich schneiden. Entfernen wir aber den Lichtpunkt nach a' , so bleibt der Weg des Strahls $a'n$ derselbe wie früher; der des oberen Strahls aber, wenn wir ihn durch x führen, wird bei o heraustreten und in m mit zb zusammen, und das Bild wird kleiner und näher. Der Kreuzungspunkt der Richtungslinie rückt aber von der Linsenmitte gegen den Mittelpunkt der vorderen Krümmung nach s hin, und die Richtungslinie ist noch in Zickzack gebeugt. Entfernt man aber den Lichtpunkt bis nach a'' , so weit nämlich, daß sein Strahl, den wir durch x ziehen, auf den Austrittspunkt o des Strahls zb fällt, so trifft das Bild auf die Hinterfläche der Linse selbst; aber jetzt fällt auch die Richtungslinie, die den Lichtpunkt und den Bildpunkt verbindet, auf $a''o$, geht also durch x , den Mittelpunkt der vorderen Krümmungsfläche, und ist nicht mehr in Zickzack gebogen, sondern gerade. Wir sehen also, daß in dem Augenblick, als eine tiefe doppelflächige Linse sich durch das Entfernen des Lichtpunktes und Nähern des Bildpunktes in eine einflächige (wie das Auge eine solche eben ist) verwandelt, der Kreuzungspunkt der Richtungsstrahlen in den Mittelpunkt der einzigen zurückgebliebenen brechenden Fläche fällt, und hier constant verbleibt. Denn wir können jetzt den

Punkt a'' noch weiter, ja bis in's Unendliche entfernen, und dann wird der Strahl, den wir von ihm durch x führen, auch zu gleicher Zeit die gerade den Lichtpunkt mit dem Bildpunkte verbindende Richtungslinie seyn. Bei stufenweiser, immer größerer Entfernung des Lichtpunktes a'' würde aber der Bildpunkt auf der Linie oz gegen z fortrücken, und bei unendlicher Entfernung des Lichtpunktes, wo er dann auf die Linie $a'''zd$ fallen müßte, würde auch der Bildpunkt auf den Punkt z selbst fallen. Weiter könnte er schon nicht fortrücken. Was hier aber in einer gewöhnlichen einflächigen Linse vorgeht, muß stattfinden in der natürlichen einflächigen Augenlinse; denn dieß sind mathematisch-physische Verhältnisse von der Art, die kein Organismus, keine Lebenskraft abzuändern vermag.

Der Umstand, daß im Auge von einem bestimmten Punkte der Cornea nach einem besonderen Punkte der Retina, nur ein einziger Weg für die Richtungslinien, nämlich durch einen einzigen Punkt, durch den Mittelpunkt der Cornea, vorhanden ist; und der andere Umstand, daß auf die äußere gerade Verlängerung einer solchen Richtungslinie die Lichtpunkte selbst fallen müssen, wenn sie zusammenfallende Bilder hervorbringen sollen, und daß dazu ein jeder Lichtpunkt nur einen einzigen Strahl hergeben kann, die übrigen Strahlen desselben Kegels aber nur im Focus in die Richtungslinie schief eintreten, indem sie hier dieselbe schneiden, giebt dem ganzen Vorgange des Sehens Stabilität. Dadurch nur wird es möglich, daß einem jeden besonderen Punkt der Retina eine besondere Linie im Auge nach einem einzigen besonderen Punkt der Cornea entspricht, die man die fixe innere Augenrichtungslinie nennen könnte, und welcher wiederum während der Augenbewegung bald diese, bald jene Reihe von Lichtpunkten, aber auf einmal immer nur eine und diejenige entspricht, die mit der

geraden, in's Unendliche gehenden Verlängerung irgend einer inneren Augenrichtungslinie zusammentrifft.

Da die Richtungslinie eine gerade, durch den Mittelpunkt der Corneakrümmung gehende, den Lichtpunkt mit dem Bildpunkte verbindende Linie ist, so folgt daraus, daß man durch's Visiren nach einem lichten Object, z. B. nach einer Lichtflamme, vom Bilde auf dem Augengrunde ihre Lage auch im todten Auge auffinden kann. Prof. Volkmann hat dergleichen Versuche am Kaninchenauge angestellt ¹⁾, und diese sind als Bestätigung des Obigen zu betrachten; denn die Visirlinien fallen wirklich auf die Corneanormalen, gehen also gerade durch den Mittelpunkt ihrer Krümmung. Volkmann berücksichtigt dies aber gar nicht, indem er in seinem Werke die Dimensionen des Kaninchenauges oft, aber nirgends die Corneakrümmung, angiebt, sie in den Zeichnungen, aber von weit kleinerem Radius macht, vielleicht damit das Kaninchenauge dem menschlichen ähnlicher werde; auch, S. 27 der Beiträge, und S. 345 Poggend. Annalen, ausdrücklich sagt: »*Es bedarf kaum der Erwähnung, daß es einen Lichtstrahl, der in dieser Richtung durch's Auge ginge, in der Wirklichkeit nicht giebt,*« was wohl nicht anders zu verstehen ist, als daß der Lichtstrahl nicht auf die Normalen der Cornea fällt, sich also in ihr brechen muß. Ich habe wirklich so wie Volkmann die Dimensionen des Kaninchenauges, welches ich hier in der wahren Größe und Gestalt abgebildet (Fig. 15 Taf. II) gebe, gefunden; nämlich Längendurchmesser $7\frac{1}{2}$ Par. Lin., Querdurchmesser 8 Lin. Außerdem aber habe ich die Corneakrümmung berücksichtigt, und den Radius $3\frac{1}{4}$ Lin. gefunden, wodurch

1) Neue Beiträge zur Physiologie des Gesichtssinnes, 1836, von dem vierten Kapitel, welches eben diese Versuche enthält, in Poggendorff's Annalen, Bd. XXXVII S. 342, abgedruckt worden ist.

also der Kreuzungspunkt der Richtungslinien wirklich so weit hinter die Cornea, also $\frac{1}{2}$ Linie vor dem Mittelpunkte des Auges, wie es Volkmann gefunden hat, fallen mufs.

Ich habe dergleichen Versuche auch mit Menschenaugen auf folgende Weise angestellt. Es wurde ein Auge auf einem Brette in der natürlichen Gröfse im Durchschnitte aufgezeichnet, und drei Linien durch den Mittelpunkt der Corneakrümmung, die mittlere in der Augenaxe, die anderen unter einem Winkel von 15 Graden mit der Axe, gezogen. Die zwei äufseren Linien fielen auf dem Augengrunde in einem Abstände von fast 4 Lin. von einander. Dieser Abstand wurde auf die Sclerotica übertragen, und hier zwei Spalten gemacht, in welchen die Choroidea mit ihrem Pigmente so leise als möglich, damit der Glaskörper nicht vordränge, an die Seite geschoben wurde. Auf diese Art bekam ich auf der nicht so durchsichtigen Sclerotica, wie sie im Kaninchenauge ist, doch zwei durchsichtige Stellen. Wird jetzt das Auge gerade über der Figur auf einen Ring von Wachs gesetzt und ein Wachsstocklicht vor dem Auge bewegt, so sieht man die Spalte nur dann erhellet, wenn die Flamme auf der ihr entsprechenden, durch den Mittelpunkt der Cornea gehenden Linie sich befindet. An manchen, mit einer dünnen Sclerotica begabten Augen kann man auch den Versuch, ohne sie zu spalten, wiederholen; man bekommt hier freilich keine Bilder, aber doch dunkelrothe Lichtflecke, die, wie das Licht, sich hin und her bewegen, und wenn das Licht auf der nach vorn verlängerten Linie sich befindet, gerade über derselben nach rückwärts schweben.

Ich habe auch auf eine gleiche Art Versuche mit künstlichen Augen angestellt. Ich liefs mir nämlich viele Kugeln an den Enden von Glasröhren anblasen, alle ungefähr 10 Linien im Durchmesser. An einer Seite

aber wurde eine Stelle erwärmt und zu einem kleinen Kugelabschnitt ausgeblasen, der die Cornea nachahmte. Die entgegengesetzte Seite wurde matt gemacht und um die Cornea auf der Sclerotica ein Ring mit Oelfarbe aufgetragen. Diese mit Wasser angefüllten Augen hatten Corneakrümmungen von 2 bis 4 Lin. Radius, und aufgesetzt auf den Wachtring, gaben sie, wenn man vor ihnen Lichtflammen bewegte und die Stellungen ihrer Bilder oder Lichtflecke auf dem Augengrunde berücksichtigte, immer dasselbe Resultat; man konnte nämlich sich überzeugen, daß die gerade, Licht und Bild verbindende, Linie durch den Mittelpunkt der Corneakrümmung hindurchging.

Die Corneakrümmung ist also allein das, die Lage der Kreuzungspunkte der Richtungslinien bestimmende Moment in den Augen verschiedener Thiergattungen, welche sehr verschiedene Gröfsen der Cornea im Verhältniß zur Sclerotica, wie wir das schon am Kaninchen (Fig. 15 Taf. II) und Menschenauge (Fig. 16 Taf. II) sehen, darstellen. Man kann also von der Lage des Kreuzungspunktes im einem auf die Lage desselben im andern nicht anders schließen, als bei Berücksichtigung des Radius der Cornea, und dann fällt der Kreuzungspunkt sehr verschieden gegen den Mittelpunkt des Auges aus. Wenn er im Menschenauge um $\frac{1}{3}$ der ganzen Augenaxe vor diesen Mittelpunkt gerückt ist, so finden wir ihn im Kaninchenauge nur um $\frac{1}{15}$ vor dem Mittelpunkt, und wir sehen, wenn wir einen Blick auf die Sömmerring'schen Tafeln werfen, daß er beim Wolf ganz in die Mitte, und beim Elephanten selbst hinter den Mittelpunkt des Auges fällt. Freilich könnte so ein Auge, mit den menschlichen Augenfeuchtigkeiten angefüllt, die Lichtkugelbüschel, selbst wenn die Strahlen parallel auffielen, in einem Punkt auf der Retina nicht mehr vereinigen; es muß hier also vielleicht ein anderes Verhält-

nifs der Brechbarkeit der Augenmedia zur Luft vorhanden seyn, oder vielleicht die Linse nachhelfen, die wirklich in solchen Augen der Kugelgestalt näher kommt.

Wir haben gesehen, dafs, da die Richtungslinien auf die Corneanormale fallen, ihre Strahlen ungebrochen in's Auge eintreten; aber nur diejenige Richtungslinie, welche mit dem Augenaxenstrahl zusammenfällt, fällt auch auf die Normale der beiden Linsenflächen, und verändert ihren geraden Weg bis an die Retina nicht. Die von der Augenaxe abweichenden Richtungslinien aber, obgleich sie perpendicular durch die Cornea durchgehen, fallen doch weiterhin schief auf die Normalen der beiden Linsenflächen, werden also gebrochen, und weichen von den anfänglich eingeschlagenen geraden Weg ab. Da aber die Cornea oder eigentlich die durch die dünne Cornea eingeschlossene, und durch dieselbe gekrümmte wäßrige Feuchtigkeit der hauptlichtbrechende Körper im Auge ist, und nicht die Linse, weil nämlich die Cornea aus dem dünnen Medium der Luft die Lichtstrahlen empfängt, die Linse aber mit einem viel dichteren umgeben ist, so mufs diese Abweichung der Strahlen in der Linse nur sehr klein seyn. Ausserdem hat die Linse eine solche Lage, dafs die Richtungsstrahlen im Zickzack durch sie gehen, und da die hintere Fläche stärker gekrümmt ist, so kann sie auch die von der vorderen Fläche wenig verrückten Strahlen fast in dieselbe Lage zurückbringen, als wenn sie vom geraden Wege gar nicht abgewichen wären. Wir wollen dies an einem Beispiele zeigen.

Die Refraktionskraft ist, nach Brewster, wenn wir sie in der Luft mit 1,000 bezeichnen, in den wäßrigen und gläsernen Feuchtigkeiten $= 1,336$, also fast so wie im Wasser nahe wie 3 : 4. In der Augenlinse aber ist sie 1,383, also gegen die anderen Feuchtigkeiten, mit denen sie umgeben ist, nur wie 21 : 20. Nach Sömering sind die Lage- und Gröfsenmaafse, wie wir das

an der Durchschnittsfläche eines Menschenauges (Fig. 16 Taf. II), die eine Copie der Sömmerring'schen (*de oculorum hominis animaliumque sectione horizontali commentatio*) ist, zeigen wollen, folgende: Der Augapfel, durchmesser in der Axe $ab = 10$ Par. Lin. Cornearadius rd , der gleich hinter der Linse endet, 3,3 Lin. Abstand der vorderen Fläche der Linse von der Cornea 1,3 Lin. Axe der Linse 1,6 Lin. Radius der vorderen Linsenfläche hg , der schon hinter dem Augenmittelpunkt o endet, 4,2 Lin. Radius der hinteren Linsenfläche as 2,4 Lin. ¹⁾ Aus der Berücksichtigung dieser Data folgt, dafs der mit der Richtungslinie auf die Corneanormale dc fallende Strahl beim Eintritte in die Linse gegen die Normale hg um $\frac{1}{20}$ des Brechungswinkels, beim Austritt aus der Linse aber nach der andern Seite von der Normale as ab, um eben einen solchen Bruchtheil seines Brechungswinkels gebrochen wird. Da aber der Austrittswinkel wegen der gröfseren Krümmung der hinteren Linsenfläche gröfser ist als der Einfallswinkel in die

- 1) Die Bestimmungen der Gröfse des Augapfels und der Linse im todten Auge können als richtig betrachtet werden, weil es sich nicht einsehen läfst, dafs diese zwar mit Flüssigkeiten angefüllten, aber rings herum verschlossenen und gleich ausgedehnten Organe grofse Formveränderungen durch den Tod erleiden könnten. Auf die Cornea drückt aber die Flüssigkeit nur einseitig, und ihre Krümmung könnte wohl im todten Auge, wo die durch Erkältung und Verdunstung zusammengezogenen und verminderten Flüssigkeiten sie nicht so stark herausdrücken, flacher werden. Dies muß wirklich der Fall seyn; denn bei der Annahme der von Sömmerring angegebenen Ausmessungen und der Refraktionsgröfsen würden nicht einmal parallele Strahlen auf der Retina sich vereinigen. Von einem 10 Zoll vom Auge entfernten Punkt könnten sie sich schon vereinigen, wenn wir die Corneakrümmung statt 3,3 nur 3 ansetzen. Ein, vor den Augen lebender Menschen gehaltener Kartenausschnitt von 3 Lin. Radius, von der Seite angeschaut und mit der Corneakrümmung verglichen, scheint auf die meisten Augen zu passen; einer von 3,3 scheint zu groß zu seyn.

vordere Fläche, so kann der austretende Strahl nicht parallel mit dem Eintretenden gehen, sondern muß mehr abweichen, so daß er ungefähr an dieselbe Retinastelle c , wo er, ohne Brechung in der Linse, hinlangen würde, ankommen muß.

Dieses Beugen auf entgegengesetzte Seiten der Lichtstrahlen könnte aber hier einen besonderen Nutzen haben, nämlich das Auge zu achromatisiren, indem dadurch die Dispersionsgrößen, wegen Abweichung von der Normale und wegen Natur der Farbe, sich ausgleichen könnten. Wir haben bis jetzt die Farbenzerstreuung, um die Erklärung nicht zu verdunkeln, gar nicht berücksichtigt; aber sie muß auch im Auge stattfinden, weil sie nur eine nothwendige Folge der Refraction ist. Wird der Strahl dz (Fig. 17 Taf. II) in der vorderen Linsenfläche fl gebrochen, so muß er sich gleichzeitig in seine sieben Farben zerlegen. Der äußerste und brechbarste violette Strahl v wird näher an die Normale hg rücken als die anderen; am wenigsten aber wird es der rothe Strahl r thun. Dadurch aber könnten sie sich nicht mehr in einem Punkt auf die Retina vereinigen, sondern würden das Farbenspectrum mn hervorbringen, wenn sie weiter so fortgingen. Sie werden aber von der hinteren Linsenwand kl auf die andere Seite gebrochen, und dadurch müssen sich die zerstreuten farbigen Strahlen einander wieder nähern; denn wenn der jetzt weniger brechbare rothe Strahl r nach z gebogen wird, so muß der brechbare violette Strahl v von der Normale as mehr abweichen, und er wird dadurch den ersten irgend wo schneiden können, etwa in z , wo sich also die farbigen Strahlen in einem weißen zurück vereinigen würden. Es kommt hier also alles darauf an, daß durch die erste Beugung der violette Strahl von der Augenaxe mehr als der rothe abweicht, durch die zweite Beugung aber der rothe weniger als der violette sich dieser Axe nähert, zuletzt aber in z beide sich von der Axe gleich

entfernt befinden. Augenscheinlich könnte kein solcher Erfolg eintreten, wenn die Brechungen nur nach einer Seite geschähen, denn alsdann müßten die farbigen Strahlen in den nachfolgenden Brechungen immer mehr auseinandergehen. Wenn aber in den künstlichen achromatischen Linsen, die nur nach einer Seite die Strahlen brechen, doch der Achromatismus zu Stande kommt, so liegt es, wie bekannt, nur daran, daß im Kron- und Flintglase die Gröfsen der Dispersionskraft und Refraktionskraft nicht in demselben Verhältnisse zu einander stehen.

Freilich findet das Gesagte nur für die auf die Richtungslinien fallenden und nicht weit davon entfernten Strahlen desselben Kegels statt, weil nur diese im Zickzack durch die Augenmedia gehen, aber diese eben sind die wichtigsten für's Sehen. Daß die von der Richtungslinie sehr entfernten Strahlen wirklich farbig erscheinen, haben wir schon oben im dritten Absatze gesehen. Es kann also auch nicht stattfinden bei den Strahlen, die in das seitliche Gesichtsfeld fallen, weil diese eben von der Richtungslinie z (Fig. 24 Taf. II) entfernt sind und wie bc nur auf eine Seite aller Normalen fallen, also sich nicht im Zickzack, sondern, bei jeder neuen Brechung, fortwährend mehr und mehr auf eine und dieselbe Seite gegen die Augenaxe beugen. Aber das seitliche Gesichtsfeld des undeutlichen Sehens ist einmal ein Zusammenfluß aller Unvollkommenheiten, es mag also dazu noch die des Nicht-Achromatismus kommen. Selbst nahe dem deutlichen Gesichtsfelde könnte wohl schwerlich ein vollkommenes Zusammentreffen aller Farbenstrahlen auf der Netzhaut stattfinden. Aber dies ist auch keine notwendige Bedingung dazu, denn es ist ja selbst in dem künstlichen Achromatismus unserer Fernröhre nicht der Fall; ein nur vermindertes Auseinandergehen der farbigen Strahlen ist schon hier eine Abhülfe. Wenn also auch im Auge, auf die hier nachgewiesene Art, das Uebel

der Farbenzerstreuung nicht aufgehoben ist, so könnte es vielleicht doch bis zu einem nicht leicht sichtbaren Grade vermindert seyn.

Dies wäre also ein Achromatismus durch identische Mittel, nämlich von gleicher proportionalen Refractions- und Dispersionskraft hervorgebracht, also kein Dollond'scher, sondern ein Euler'scher; und die Augenlinse hätte also, neben anderen freilich nicht erwiesenen, auch noch diesen Nutzen, daß sie das achromatisirende Organ des Auges wäre. Ihre schichtartige Bauart könnte auch, nicht nur um den Fehler der Abweichung der Strahlen wegen der Kugelgestalt, sondern auch den wegen der Brechbarkeit zu beseitigen oder wenigstens zu vermindern, nöthig seyn. Wohl eher möchte sie diesen Nutzen leisten können, als eine Rolle beim Accomodationsvermögen des Auges spielen; weil sie (wegen des kleinen Grades ihrer brechenden Kraft im Allgemeinen, sowohl durch ihre Form- als Lageveränderung, die, weil sie rings herum befestigt ist, nur in sehr kleinem Grade und Gränze, stattfinden könnte), die Richtung der Strahlen nur sehr wenig abzuändern im Stande wäre. Dagegen würden auch Beobachtungen sprechen, wo das Accomodationsvermögen auch bei Staaroperirten, also in Augen ohne Linsen, noch zurückblieb.

Aus dem Umstande, daß die Richtungslinien sich fast 2" vor dem Mittelpunkt des Augapfels auf dem Augenaxenstrahl vereinigen, folgt, daß, wenn das Auge sich um seinen Mittelpunkt dreht, keine fortwährende Deckung derselben Objecte stattfinden kann. Denn, da der Vereinigungspunkt in z (Fig. 18 Taf. II) liegt, so wird man, in der Richtung der Augenaxe xd nach b blickend, den verdeckten Gegenstand a nicht sehen, c und d aber würden sichtbar im rechten Gesichtsfelde. Würde man aber das Auge nach d richten, so müßte c sich hinter d verstecken, und also aus dem Gesichtsfelde verschwinden, a aber neben b im linken Gesichtsfelde

felde auftauchen. Es scheint dafs diefs während der Bewegung des Auges ein fortwährendes Wirren der Gegenstände hervorbringen müfste. Es ist diefs aber nicht der Fall, wie uns die tägliche Erfahrung zeigt. Wir sehen vielmehr alle Gegenstände still neben einander stehen, wenn wir von dem einen zu dem andern die Augen wenden. Wenn man zwei Lichte hinter einander so stellt, dafs sich die Flammen decken, so kann man das Auge hin und her bewegen, und doch, wenn die Lage des Kopfs sich nicht verändert, bleiben sie bedeckt, obgleich sie an verschiedenen Stellen des Gesichtsfeldes erscheinen. Die Gegenstände scheinen sich also in jeder Lage des bewegten Auges zu decken.

Dieser Widerspruch liefse sich aber anders nicht heben, als durch die Annahme, dafs das Auge nicht um seinen Mittelpunkt, sondern um den Kreuzungspunkt der Richtungslinien z (Fig. 19 Taf. II) sich drehe, was auch Volkmann annimmt. In diesem Falle aber müfste sich der Augenmittelpunkt von x nach x' verrücken, und das Auge, den Axenstrahl von a nach b wendend, müfste sich nach der entgegengesetzten Seite zurückziehen, also nach dem entgegengesetzten Augenwinkel, wo es hinsieht. Während einer starken Augendrehung aus dem einen in den andern Augenwinkel fühlen wir aber gar kein Augenverrücken, wenn wir unsere Finger in die Augenwinkel leise einsetzen. Bei zu starker Bewegung scheint es zwar, als wenn die Finger einen Druck, ein Vorrücken des Augapfels fühlten, aber nach derselben Seite, wohin das Auge bewegt wird, nämlich in demselben Augenwinkel wo es hinsieht, also umgekehrt wie in der Fig. 19 Taf. II. Es ist auch anders nicht möglich. Der Muskel, der den Augapfel nach seiner Seite zieht, um ihn zu bewegen, könnte ihn wohl anziehen, aber nicht abstofsen. Dafs aber die Augenkugel sich wirklich nur um ihren Mittelpunkt dreht, und dafs dieser Punkt unverrückt den relativen Ort in der Augen-

höhle in jeder Lage des Schlochs behält, zeigt der folgende Versuch, den ich schon im Jahre 1822 in einem Programme der Warschauer Universität (welches ich mit diesem Aufsatz der Redaction übersandt habe) in polnischer Sprache beschrieb.

Auf einem mit Papier überzogenen Brette, in der Form eines Quadranten (Fig. 20 Taf. II) von ungefähr 12 Zoll Radius, zieht man in gleichen Abständen Linien vom Umfange gegen den Mittelpunkt *a*, auf welchen 1 Zoll breite und 6 Zoll lange, aber dünne Metallblättchen *cb* (Fig. 21 Taf. II) perpendicular befestigt werden. Sie reichen vom Umfange bis zur Hälfte, befinden sich also in der Gränze des deutlichen Sehens für mittelmäßige Myopen; für Weitsichtige müßte der Quadrant größser seyn. Alle von der Mittellinie *da* abgewandten Seiten der Blättchen werden mit einer andern Farbe, als die ihr zugewandten, etwa roth und blau, und die vorderen Ränder schwarz angestrichen. Die vordere Ecke des Brettes *e* (Fig. 21 Taf. II) wird abgenommen, damit nach dem Abbeugen des Papierwinkels, wo sich der Kreuzungspunkt *a* befindet, das Auge näher an die Blättchen gerückt werden könne. Ein 1 Zoll breiter und $1\frac{1}{2}$ Zoll im Durchmesser haltender Ring (Fig. 22 Taf. II) wird vorn so zugeschnitten, daß er an den Orbitalrand angesetzt, denselben in einigen entgegengesetzten Punkten berührt, dadurch fixirt wird, und das Auge, ohne es zu drücken, frei hindurchschauen läßt. In den Einschnitt *m* wird das Brett (Fig. 21 Taf. II) mit dem abgestumpften Ende *e* so fest eingeschoben, daß das Verschieben nur durch Kraftanwendung geschehen kann. Der Ring wird alsdann vor's Auge angelegt und gerade durchgeschaut. Wenn man jetzt das mittelste, in der Augenaxe sich befindende Blättchen betrachtet, so wird man nichts von seinen Seiten sehen können, der vordere Rand wird hier das ganze Blättchen decken, ein Beweis, daß sich das mittelste Blättchen auf der Augen-

axen-Richtungslinie befindet. Wendet man jetzt das Auge nach der Seite, so wird man diese oder jene Farbe an den Blättchen sehen. Verschiebt man aber das Brett in der Spalte *m* (Fig. 22 Taf. II) etwas hin und her, so bekommt es am Ende eine solche Lage gegen das Auge, daß dieses, nach allen Seiten gewendet, nur die vorderen Ränder der Blättchen, und keine Farben sehen wird. Jetzt treffen also alle Augenaxen-Richtungslinien mit den Linien *bc* (Fig. 20 Taf. II) zusammen, und ihr Vereinigungspunkt muß also auch auf den Mittelpunkt *a* an der Papierecke fallen. Dieser Punkt ist auch der, während der Augenbewegung, fixe, oder der Drehpunkt des Auges.

Um jetzt die Tiefe dieses Punktes hinter der Cornea zu bestimmen, ist nöthig eine Veränderung an dem Ringe anzubringen. Ueber dem Einschnitt *m* (Fig. 22 Taf. II) wird ein zweiter *n*, aber nur an einer Seite, angebracht, ungefähr in der Mitte des Ringes, in der Höhe der Augenaxe, auf welchem einige Roßhaare angebracht werden, und geradüber macht man den Strich *s*. Während der Experimentirende den Quadranten vor's Auge bringt, bemerkt ein Assistent von der Seite durch den Spalt *n*, wie tief die Cornea in den Ring eindringt. Er stellt sich nämlich so, daß sein Augenaxenstrahl *ks* (Fig. 23 Taf. II) gerade die Cornea streift, und bemerkt dasjenige Haar, durch welches der Strich *s* gedeckt wird, ohne es von der Cornea zu seyn, der aber an sie streift, so daß sein Axenstrahl die Tangente der Cornea am vordersten Punkte wird. Nach dem Absetzen des Quadranten vom Auge wird neben demselben Haare ein feiner Stift nach der Linie *s* eingeschoben, der also in die Lage des früheren Tangentenstrahls kommt. Die nach unten gebeugte Ecke des Papiers wird ausgestreckt, und der Punkt *x*; wo der Stift *ks* (Fig. 20 Taf. II) die Linien *da* durchschneidet, angemerkt. Die Entfernung des Punktes *a* vom Punkte *x* giebt uns also den Abstand

des Kreuzungspunktes der Augenaxen - Richtungslinien von dem vordersten Punkte der Cornea im Auge.

Aus vielen, sowohl an meinen eigenen, als auch an den Augen anderer erwachsenen Individuen angestellten Versuchen ergab es sich, dafs, obgleich man, wegen der mehr oder weniger tiefen Lage der Augen das Brett in dem Ausschnitt *m* verrücken mufste, wodurch auch die Corneatangente auf andere Haare fiel, der Stift *ks* doch fast immer auf den Punkt *x* (Fig. 20 Taf. II) kam, und die grösste Differenz kaum einen Millimeter betrug. Der Abstand aber des Punktes *a* von *x* war 5 Par. Linien. Diefs ist aber auch die Entfernung des Mittelpunktes des Auges vom vordersten Punkte der Cornea, nach Sömmering. Die Augenaxen - Richtungslinien kreuzen sich also, während der Augenbewegung, im Mittelpunkt des Augapfels, und dieser ist also der Drehpunkt oder der relative Ruhepunkt des sich bewegenden Auges, welches als Kugel sich so bewegt, dafs es seinen Fettpolster nirgends aus der Stelle drängt.

Wenn aber das Auge während seiner Bewegung um den eigenen Mittelpunkt sich dreht, und in diesem dann die Augenaxen, aber nicht die übrigen Richtungstrahlen sich krenzen (weil letztere es zwei Linien vor dem Mittelpunkt thun), so folgt daraus, dafs die in dem Augenaxenstrahle sich deckenden Objecte während des Wendens des Auges sich wirklich aufdecken müssen, wie wir das an (Fig. 18) zeigten, diefs aber zwar nicht wegen der kleinen Differenz, als vielmehr wegen anderer Umstände, nicht sichtbar wird. Das Verschieben des Kreuzungspunktes der Richtungslinien *z* (Fig. 18 Taf. II) würde nämlich, wenn das Auge, aus der Axe nach dem Augenliedwinkel zu, um 90 Grade sich drehte, fast zwei Linien betragen, und eine solche grofse Differenz müfste also sichtbar werden, wenn nicht andere Umstände es verhinderten. Diese aber sind: 1) die Beschränktheit der deutlichen Schweite, und 2) die Be-

schränktheit des deutlichen Gesichtsfeldes, die beide das deutliche Sehen auf einer kleinen Strecke, die erste auf der Linie der Augenaxe und die zweite auf einer den Augenaxenstrahl perpendicular durchschneidenden Fläche, reduciren. Die daraus entspringende Undeutlichkeit läßt also die Verschiebung der Objecte nicht fühlen. Denn, um sich von ihrem Daseyn zu überzeugen, wäre es erstens nöthig, zwei sich deckende Lichtpunkte, einen dicht am Auge und den andern weit entfernt, zu betrachten. Aber aus solchen Entfernungen werfen ja die Lichtpunkte keine Bildpunkte auf die Retina, sondern nur undeutliche Lichtscheiben, und es ist schwer zu fühlen, ob solche gerade übereinanderfallen oder nicht. Beim gewöhnlichen Dioptrivisiren fühlt man auch den Lichtpunkt der Oeffnung als eine lichte Scheibe, und das in deutlicher Sehweite ausgespannte Haar als eine schwarze Linie, die man auf die Mitte der lichten Scheibe zu bekommen sucht. Diefs würde übrigens auch für unseren Zweck hinreichend seyn, aber hier kommt der zweite Umstand, der diefs nicht zuläßt. Man soll nämlich den in der Augenaxe angestellten Versuch, ohne das Auge zu verrücken, von der Augenaxe so viel als möglich entfernt, in dem seitlichen Gesichtsfelde wiederholen. Aber hier sehen wir, selbst in der Entfernung des deutlichen Sehens, undeutlich, können also unmöglich bestimmen, ob sich das Haar und die Mitte der Visirscheibe über einander befinden oder nicht. An diesen beiden Umständen scheitert die Sicherheit aller dergleichen Bestimmungen, und an ein sicheres Ausmessen des Richtungslinienwinkels ist gar nicht zu denken.

Doch zeigt der folgende Versuch, dafs, während des Augenwendens, die in der Augenaxe früher gedeckten Objecte wirklich auseinandergehen, wenn man sie in das seitliche Gesichtsfeld bekommt. Richtet man nämlich das Auge auf eine Lichtflamme und schiebt vor's Auge ein Kartenblatt, so, dafs dadurch eben die Flamme un-

sichtbar wird, so erscheint sie doch, wenn man das Auge von der Karte etwas abwendet. Wenn in dieser Augenlage die Bilder der Flamme und des Kartenrandes sich noch wie früher decken sollten, so müßte die Flamme nicht erscheinen. Man könnte aber vermuthen, daß die zwei Scheiben von den Objecten auch noch jetzt gerade auf einander fallen, die lichte aber nur gefühlt werde. Daß diese Vermuthung aber nicht begründet sey, zeigt der Versuch mit umgekehrt beleuchteten Objecten; wenn man z. B. ein Licht neben dem Auge so stellt, daß die vordere Kartenfläche beleuchtet wird, und man sie vor einem dunkeln Streifen verschiebt, so kommt er doch zum Vorschein, wenn man das Auge abwendet. Auch gleich beleuchtete oder verschiedenfarbige Flächen geben dasselbe Resultat, nur ist die Verschiebung schwieriger zu sehen. Die in der Augenaxe sich deckenden Objecte hören also wirklich auf sich zu decken, wenn sie bei fixirtem Kopfe mit abgewendetem Auge betrachtet werden.

Wir haben eben gesagt, daß, da man nur in der Richtung der Augenaxenlinie und nicht weit davon deutlich sieht, an ein Ausmessen durch's Visiren des Winkels der Richtungslinien, die in das undeutliche Gesichtsfeld schon fallen, gar nicht zu denken sey. Dieser, der sogenannte Gesichtswinkel kann, obgleich durch stabile Richtungslinien gemessen, doch selbst nicht stabil seyn; denn beim ruhenden Auge würde sein Scheitel durch die seitlichen Richtungslinien in den Mittelpunkt der Cornea, bei bewegtem Auge aber durch die immer eine andere Lage annehmenden mittleren Augenaxen-Richtungslinien in den Mittelpunkt des Auges selbst versetzt seyn. Bei kleinen Winkeln kann aber dieser Unterschied, weil er selbst zu klein ausfällt, gar nicht gefühlt werden, bei größeren, wo er es seyn könnte, sieht man aber diesen Unterschied sammt den Objecten nicht mehr deutlich, wie schon oben gesagt worden ist. Wie kommt es aber, daß Physiker und Astronomen sich gar nicht

daran kehrend, was Physiologen über den Gesichtswinkel sagten, in der Praxis so sicher die optischen Winkel bestimmen? Weil sie diesen Winkel nicht in ihrem Auge, sondern aufserhalb desselben mit Instrumenten messen, ihr Auge aber nur dazu brauchen, um eine gerade Linie durch die sich deckenden Objecte zu ziehen, mit einem Worte, um nur zu visiren. Denn, um im Auge einen Winkel zu messen, muſs man ja gleichzeitig zwei Reihen sich deckender Lichtpunkte betrachten, hier aber geschieht dies mit verschiedenen einzelnen nach einander, wozu nur die auf den Augenaxen-Richtungsstrahl fallende einzig und allein benutzt wird. Indem man dies zuerst mit einem Lichtpunkt und zwei Diop-terpunkten, nämlich Loch und Haar, wo sich alle decken, versucht, und dann dasselbe an einem anderen Lichtpunkt mit anders gestellten Diop-terpunkten wiederholt, bekommt man zwei vor dem Auge sich kreuzende Linien, deren Winkel der gesuchte ist. Dieser Winkel kann aber nur mit dem, welcher seinen Scheitel im Mittelpunkte des Auges hatte, zusammenfallen. Wenn man aber auch in den Fernröhren mit ruhendem Auge und gleichzeitig mittelst zweier durch zwei ausgespannte Fäden gehende Richtungslinien den Winkel sicher abnehmen kann, so geschieht dies aus dem Grunde, dafs hier künstlich zwei deutliche Sehweiten hervorgebracht werden; die eine entfernt im Focus des Objectivs, in welcher wir den Gegenstand deutlich sehen, die zweite im Focus des Oculars, in welcher wiederum die Fäden deutlich gesehen werden. Hier findet also nicht, wie beim Diopter, ein Decken von Punkt und Scheiben statt, sondern eins von Punkt und Punkt, und noch dazu eines sehr entfernten und eines fast dicht vor das Auge gebrachten.

(Schluss im nächsten Heft.)

IV. *Einige nachträgliche Bemerkungen zu meinem Aufsatz über Ergänzungsfarben;*
von G. Osann.

Eine Note des Hrn. Plateau, so wie ein Paar neue Beobachtungen über Ergänzungsfarben haben mich veranlaßt folgende Zeilen niederschreiben. Hr. Plateau hat sich (dies. Ann. Bd. XXXVIII S. 626) beschwert, daß ich in einem, vor einiger Zeit in diesen Annalen veröffentlichten Aufsatz über diesen Gegenstand, seiner Ansicht hierüber auf eine irrthümliche Weise gedacht, und ihm grobe Irrthümer begangen zu haben vorgeworfen habe. Ich habe seine Abhandlung (dies. Ann. Bd. XXXII S. 543) nochmals durchgelesen, finde mich aber nicht veranlaßt meine im obigen Aufsatz ausgesprochene Ansicht zurückzunehmen. Ich sprach mich dahin aus, daß das Verhältniß der Ergänzungsfarben zu einander dasselbe seyn müsse, wie das der anderen, d. h. daß, wo diese zusammengebracht, weiß, grün, violett etc. geben, auch jene ein Gleiches thun müssen. Dagegen nimmt Herr Plateau (dies. Ann. Bd. XXXII S. 544 Z. 26) von diesen gerade das Gegentheil an. Er sagt daselbst: »In dem Falle, wo die Verbindung der wirklichen Farben Weiß erzeugt, bringt die Verbindung der zufälligen den Gegensatz des Weiß, d. h. Schwarz, hervor.« Ich glaube ferner in demselben Aufsatz gezeigt zu haben, daß die Thatsachen, von welchen Plateau glaubt, daß sie diese Ansicht begründen, sich nicht gut nach der gangbaren Farbentheorie erklären lassen. Ebendasselbst habe ich die Ergänzungsfarben in drei Klassen eingetheilt, nämlich: in zufällig complementäre oder subjective Farben, in farbige Schatten, und diejenigen, welche beim Durchgang des Lichtes durch durchsichtige Mittel ent-

stehen. Von letzteren habe ich im angeführten Aufsatz durch Versuche gezeigt, daß sie durch Zersetzung des Tageslichtes entstehen, also objectiver Natur sind.

In Betreff der farbigen Schatten hatte ich einen Versuch beschrieben, welcher als ein indirecter Beweis für die Objectivität derselben angesehen werden kann. Des Zusammenhangs mit dem Nachfolgenden wegen will ich ihn kürzlich wiederholen. Man erzeugt auf die bekannte Weise, indem man zwischen zwei Lichtflammen, vor deren einer ein farbiges Glas gehalten wird, einen Stab aufsteckt, zwei complementär gefärbte Schatten. Betrachtet man nun den von der ungefärbten Lichtflamme beschienenen Schatten durch eine Pappröhre, deren Durchmesser die Breite des Schattens hat, so sieht man ihn eben so gefärbt, als wenn man ihn ohne dieselbe betrachtete. Da nun bei diesem Versuch das farbige Licht, welches von der Seite kommen könnte, ausgeschlossen ist, so ist klar, daß die complementäre Färbung des Schattens objectiv ist.

Ich will jetzt einen directen Beweis für diesen Satz geben. Man wende anstatt der zweiten Lichtflamme, welche mit ungefärbten Strahlen den Schatten bescheint, eine monochromatische Lampe an. Die Strahlen der Flamme dieser Lampe werden nun mit einfachem, nicht zersetzbarem Lichte den Schatten erleuchten, und man wird, — vorausgesetzt, daß auch diese Erscheinung objectiver Natur ist — den Schatten mit der Farbe der Lichtflamme gefärbt erblicken. Das Ergebniss des Versuchs entsprach vollkommen dieser Voraussetzung. Dieser Versuch gelingt besonders gut bei Anwendung von grünem Glas und einer, gelbes Licht verbreitenden monochromatischen Lampe, wie man sie mit Weingeist und Chlornatrium erhält. Die rothe Färbung des Schattens, welche man, bei Anwendung von gewöhnlichem Kerzenlicht, erhält, verschwindet ganz, und man sieht ihn nur noch gelb gefärbt. Weniger gut gelingt dieser Versuch mit anderen

farbigen Gläsern, weil die Flamme auferhalb auch noch etwas Blau enthält.

Ich komme nun zur dritten Klasse dieser Erscheinungen. Bei der wissenschaftlichen Auffassung derselben entsteht zuvörderst die Frage: giebt es Erscheinungen, welche es wahrscheinlich machen, dafs im Auge, ohne dafs Licht von ausen in dasselbe dringt, Licht- und Farbenerscheinungen entstehen? Für die Bejahung dieser Frage sprechen die Erscheinungen, dafs man im Dunkeln, namentlich des Nachts durch Reiben des Auges eine Lichterscheinung hervorbringen kann; eben so sind die blauen und purpurnen Scheinbilder bekannt, welche man in kranken fieberhaften Zuständen im Dunkeln im Auge gewahrt. Dagegen spricht der Umstand, dafs Phosphore durch Insolation, welche man geraume Zeit (ich habe noch keine Gränze beobachtet, ich meine hiermit nicht Tage, sondern Wochen) im Dunkeln aufbewahrt hat, und welche unter den gewöhnlichen Umständen durchaus nicht mehr leuchten, wieder leuchtend werden, sobald man sie erwärmt, entweder auf eine warme Platte wirft oder in warmes Wasser, nach diesem Leuchten aber nicht wieder durch Erwärmen dazu gebracht werden können, es müfste denn seyn, dafs man sie zuvor wieder der Insolation ausgesetzt hätte. Verhindert uns nun anzunehmen, dafs das Auge sich auf gleiche Weise verhält, um so mehr, da die Art des Leuchtens im Auge hervorzubringen ganz dem Verfahren, Phosphorescenz zu erregen, entspricht, nämlich durch Reiben und in fieberhaften Zuständen durch Erwärmen.

Zu diesen zufälligen Beobachtungen will ich noch zwei hinzufügen, welche mit grofser Wahrscheinlichkeit für die Subjectivität dieser Farbenerscheinungen sprechen.

1) Wenn man das Auge eine Zeit lang auf eine farbige Fläche richtet, so entsteht nicht augenblicklich in demselben der Zustand, welcher in ihm die complementäre Farbe erregen läfst, sobald es, von der farbi-

gen Fläche hinweggezogen, auf eine weiße oder schwarze Fläche gerichtet wird. Es ist nöthig, daß man das Auge erst eine gewisse Zeit lang auf die farbige Fläche fixirt, und es schien mir, als wenn diese Zeitdauer gerade so viel betrüge, als sie beträgt, während die complementäre Farbe sich im Auge hält. Dieser Umstand scheint mir für die Subjectivität dieser Erscheinungen zu sprechen; denn wäre, wenn dieser Zustand eintritt, bereits die complementäre Farbe im Auge, so müßte die farbige Fläche matter erscheinen, indem ein Theil des farbigen Lichts zu Weiß ausgeglichen würde.

2) Die Beobachtung, daß complementäre Farben auch erhalten werden, wenn das Auge, nach Betrachtung eines farbigen Gegenstandes, sich auf eine schwarze Fläche richtet, würde ganz entscheidend für die Subjectivität dieser Farben sprechen, wenn sie mit ganz reinem, vollkommen schwarzem Grund angestellt werden könnten. Um einen Versuch anzustellen, der diesen Anforderungen sich möglichst nähert, traf ich folgende Einrichtung. In einem dunkeln, von Innen schwarz angestrichenen Cabinet wurde in einem, an einer Seite offenen Kasten eine monochromatische, gelbes Licht ausgebende, Lampe gestellt, und vor der Oeffnung des Kastens eine Pappscheibe, in deren Mitte ein dreieckiger Einschnitt sich befand, hinter welchem ein gelbes Glas angebracht war. Es geschah dies, um das gelbe Licht der Flamme durch das Hindurchgehen durch das gelbe Glas nochmals zu läutern. Nachdem ich ein Auge geschlossen und das andere eine Zeit lang auf das gelb erscheinende Dreieck gerichtet hatte, schloß ich es. Bei dem ersten Wiederholen des Versuches erschien keine complementäre Farbe, später aber, als ich den Versuch mehrmals wiederholt hatte, erhielt ich deutlich ein bläuliches Scheinbild im Auge. Ich habe diesen Versuch mit demselben Erfolg wiederholt, kann daher an der Richtigkeit der Beobachtung nicht zweifeln. Man sollte meinen, die geringe

Menge der blauen Lichtstrahlen, welche die Flamme noch enthält, wäre von der Oberfläche des gelben Glases vollkommen reflectirt worden. Sollte dieß wirklich der Fall seyn, so wäre hiermit die Subjectivität dieser Klasse von complementären Farben nachgewiesen. Begreiflicher Weise würde man dann eine Erklärung nur vermittelst der Undulationstheorie zu geben im Stande seyn. Die Schwierigkeiten, welche bei Gründung einer solchen zu überwinden wären, sind groß, und dürfte wohl, wenn man nicht zur näheren Kenntniß der physischen Eigenschaften der Netzhaut gelangt ist, aufgegeben werden können.

V. *Ueber Becquerel's einfache Kette, deren Strom aus der Verbindung von Säure und Alkali entstehen soll; von Dr. Mohr.*

Der Becquerel'sche Apparat (diese Ann. Bd. XXXVII S. 429), worin aus der Verbindung von einer Säure mit einem Alkali ein starker elektrischer Strom entstehen soll, welcher seinerseits wieder zur Zersetzung anderer Körper benutzt werden könne, hat nun schon zu mehreren Discussionen Veranlassung gegeben, ohne daß man dieselben als geschlossen ansehen kann. Im 39sten Bande dieser Annalen habe ich durch eine Reihe von Versuchen nachgewiesen, daß aus der Verbindung von Säuren und Alkalien kein Strom entstehe; daß das Wasser die Stelle des Alkalis ohne Veränderung der Erscheinung übernehmen könne; und habe die Vermuthung geäußert, daß der wirklich beobachtete Strom von einer Nebenwirkung auf die salpetrige Säure herrühre.

Von diesem Apparate ist in dem sehr geschätzten Repertorium der Physik, von Dove und Moser, Bd. I S. 191, Bericht gegeben. Aus der Vergleichung des Da-

tums meines Aufsatzes (vom July 1836) geht hervor, daß mir das Repertorium, welches erst im Herbste 1836 hier in den Buchhandel kam, damals noch unbekannt war, und ich las mit Vergnügen die Worte des Berichterstatters (Hr. Prof. Moser), welche mit meinen Ansichten so vollkommen übereinstimmten. »Auf welche Weise, äußert Prof. Moser an jener Stelle, diese zum Theil sonderbaren Erscheinungen zu erklären sind, ist nicht leicht zu sagen. Becquerel giebt an, daß bei Verbindung von Säure und Alkali ein Strom entstehe, in Folge dessen das Alkali negative Elektricität, die Säure positive annimmt ¹⁾, und daß dieser Strom das Wasser zersetze. *Es muß jedoch bemerkt werden, daß es noch ein sehr zweifelhafter Punkt ist, ob die Verbindung einer Säure mit einem Alkali überhaupt einen Strom erzeuge*; auf galvanischem Wege erzeugt sich ein solcher nur, wenn außer der Verbindung auch eine Zersetzung stattfindet, und diese letztere ist hier nicht erfüllt ²⁾.« So weit die Worte des Hrn. Prof. Moser. Es wird nun in demselben Berichte einer Reihe von Versuchen Erwähnung gethan, welche Hr. Prof. Jacobi in Dorpat angestellt hat, und wornach derselbe den Becquerel'schen Versuch vollkommen bestätigt findet. Wäre mir dieser Bericht bekannt gewesen, so würde ich meinen obigen Aufsatz unterdrückt und ihn in eine Privatmittheilung an die geehrten Herausgeber des Repertoriums verwandelt haben, sowohl weil alsdann meine

- 1) D. h. gerade/ umgekehrt, da der elektronegative Sauerstoff am positiven Pole auftritt, so muß auch hier das Alkali, in welchem derselbe erscheint, als $+$ elektrisch betrachtet werden.
- 2) Beiläufig bemerke ich, daß der im Repertorium, S. 195, beschriebene Apparat, wie auch Hr. Prof. Jacobi (Annal. XXXX S. 73) ganz richtig bemerkt, durchaus nicht an diese Stelle gehört. Der Apparat befindet sich abgebildet auf der ersten Tafel zum Bd. XXXV dieser Annalen, Taf. I Fig. 12, und seine Wirkungsweise auf S. 222 und 223 desselben Bandes ausführlich von Faraday beschrieben.

Meinung schon von Hrn. Prof. Moser geäußert war, als auch, weil sich die bestehenden Differenzen brieflich hätten besprechen lassen, ehe sie veröffentlicht worden wären.

Natürlich fand sich Hr. Prof. Jacobi zur Widerlegung meiner Ansichten berufen, da sie mit seinen, mir freilich damals noch ganz unbekannten Versuchen im Widerspruche standen. Ich werde mich bei der Discussion dieser Entgegnung (diese Annal. Bd. XXXX S. 67) lediglich an die Sache selbst halten, und nicht das Urtheil des Lesers dadurch zu befangen suchen, daß ich den Leistungen eines Andern von vorn herein allen wissenschaftlichen Werth abspreche.

Das Erste, was ich bei der Wiederaufnahme dieser Versuche zu thun hatte, war, die Empfindlichkeit meines Galvanometers zu erhöhen. An die Stelle der einen dicken Nadel, welche ich bei den früheren Versuchen anwendete, nahm ich ein aus vier Nadeln bestehendes, beinahe astatisches System, welches in der Axe des Nervander'schen Galvanometers an Coconfäden aufgehangen wurde. Zwei gleichgerichtete Nadeln schwebten in der Dose, zwei entgegengesetzt gerichtete darüber und darunter; die oberste Nadel war etwas größer als die drei übrigen, und gab den Ausschlag in der Richtung des Erdmagnetismus. Von fünf Combinationen, worunter die feinsten Nähnadeln, war dieses System das empfindlichste. Die Nadeln waren, nach Nobili's Art, in einem Strohhalme befestigt.

Bei allen Versuchen blieb ein kleiner Gyrotrop eingeschaltet; er wirkt wie ein Condensator oder Schwungrad, indem durch das Umlegen des Bügels bei weitem größere Schwankungen erhalten werden, als der stetige Strom giebt.

Man bedürfte überhaupt keines sehr empfindlichen Instrumentes, wenn der Strom von den Ursachen herührte, denen er zugeschrieben wird, in Betracht der

großen Menge thätiger Substanzen. Nur zur Wahrnehmung solcher Ströme, die von unbedeutenden Nebenursachen herrühren, bedarf man empfindlicher Instrumente.

Um die Versuche, wobei zwei flüssige Körper auf einander wirken sollen, leichter ausführen zu können, stelle ich mir den von Faraday beschriebene Apparat mit der Scheidewand aus Papier (Ann. Bd. XXXV Taf. I Fig. 9 und 10) dar.

In den Glasbuden findet man lange, flache, viereckige Schüsselchen von dickem Glase, welche zum Aufbewahren von Zahnbürsten dienen, und sich zum vorliegenden Zwecke vorzüglich eignen (Fig. 3 Taf. I). Ein solches Schüsselchen wurde in der Mitte mit einem Löthkolben quer durchgesprengt, und die Kanten, die früher oben waren, auf Glas eben geschliffen, zwischen beide Hälften ein Blatt Filtrirpapier eingeklemmt, und dieselben durch eine Schraubenzwinge sachte vereinigt; die durchlassende Papierfläche betrug 5 Quadratzoll. In die dadurch entstehenden, durch Papier getrennten Zellen wurden Platinctoren (2 Zoll lang, $\frac{1}{2}$ Zoll breit, mit Ducatengold an Platindrähte gelöthet) eingesetzt, und das Ganze mit Gyrotrop und Galvanometer leitend verbunden (Fig. 4 Taf. I).

Es wurden nun folgende Versuche angestellt:

1) In die beiden Zellen des Apparates wurden zu gleicher Zeit Aetzkali und verdünnte Schwefelsäure ($\frac{1}{2}$ concentrirte enthaltend) eingegossen. Die Nadel wurde augenblicklich etwas beanruhigt, stellte sich aber bald wieder auf 0 ein. Wurde nun concentrirte Schwefelsäure zu der verdünnten gegossen, so trat dennoch nicht die geringste Bewegung mehr ein. Die Verbindung der Säure mit dem Kali ging heftig von Statten. Wurde eine Collectorplatte in der Flüssigkeit mit Zink berührt, so zeigte die heftige Bewegung der Nadel das Vorhandenseyn guter Leitung an.

2) Es wurde nun in eine Zel'e Aetzkali, in die an-

dere reines Wasser gegossen, wobei sich kein Strom manifestirte. Nun wurde Salzsäure in's Wasser gegossen, wobei sich ebenfalls keine Spur von Strom zeigte. Die verdünnte Salzsäure wurde mit einer Pipette aus der Zelle herausgezogen und concentrirte hineingegossen. Man bemerkte etwas kohlen-saures Gas sich entwickeln, die Nadel zuckte unbedeutend, stellte sich aber schnell unbeweglich auf 0, wovon sie durch kein Umlegen des Gyrotropenbügels mehr abwich. An den sich herabsenkenden Streifen von gebildetem Chlorkalium, welche man bei der Durchsichtigkeit des Apparats sehr gut beobachten konnte, sah man, daß die Verbindung in Masse vor sich ging; allein die Nadel blieb unbeweglich. Vorhandene gute Leitung wurde durch Zink jedesmal am Ende des Versuchs, ohne etwas an den Drähten zu ändern, nachgewiesen.

3) Ammoniak und Salzsäure wurden in die beiden Zellen gegossen: es entstand eine Bewegung der Nadel in dem Sinne, als wenn im Ammoniak Oxydation stattfände; die Nadel kam aber schnell auf 0 zurück, und liefs sich nicht durch Stromwechsel davon bewegen.

Nach diesen Versuchen kann ich nicht mit Hrn. Jacobi übereinstimmen, wenn er sagt (Annal. Bd. XXXX S. 71): »Im Grunde läfst sich gegen einen, bei Verbindung von Säure und Alkali entstehenden elektrischen Strom nichts einwenden, als die Faraday'schen Gegenbehauptungen, die allerdings von sehr grossem Gewichte sind.«

Nicht die Faraday'schen Behauptungen sind von Gewicht, sondern die Faraday'schen Versuche, die jeder wiederholen kann, und die Entscheidung letzter Instanz, nämlich der Ausspruch der Natur. Es läfst sich aber auch im *Grunde* gegen einen solchen Strom das einwenden, daß bei der blofsen Verbindung von Alkali und Säure keine Zersetzung stattfindet, und also deswegen kein galvanischer Strom entstehen kann.

4) Es wurde nun in eine Zelle Aetzkali und in die andere Wasser gegossen, und dem Wasser rauchende Salpetersäure zugefügt. Es entstand sogleich ein starker Strom im Sinne, als wenn im Alkali Oxydation stattfände. Die Nadel fuhr auf 60° , und blieb nachher ruhig auf 25° stehen. Durch Umlegen des Gyrotrops wurden die Schwankungen, trotz des Hemmschwimmers der Nadeln, bis auf 60° gesteigert.

5) Es wurde nun in beide Zellen destillirtes Wasser gegeben, und in eine Zelle Salpetersäure gegossen; es entstand ein Strom in demselben Sinne, wie bei Versuch 4, nämlich, er deutete Oxydation im Wasser an. Wurde nun reines Kali in die andere Zelle zum Wasser gegossen, so schlug die Nadel im selben Sinne weit aus, und blieb auf einem höheren Grade stehen.

6) Es wurde nun in eine Zelle destillirtes Wasser, und in die andere die stärkste rauchende, hochrothe, ganz chlorfreie Salpetersäure gegossen. Die Nadel wich auf 20 Grade ab, und zeigte, wie oben, einen Strom vom Wasser zur Säure, d. h. Oxydation im Wasser. Ein Stückchen Zink in die Wasserzelle getaucht und den Collector berührend, vermehrte die Ablenkung, in die Salpetersäure getaucht, kehrte es sie um.

Das Filtrirpapier widerstand jedoch nicht lange der Wirkung der Säure; die Scheidewand platzte unten, und die Säure ergofs sich in einem Strome in's Wasser. In demselben Augenblicke schlug die Nadel über 90° aus und blieb constant auf 55° stehen. Wurde mit einem Glasstabe die Säure aufgerührt, so stellte sich die Nadel ruhig auf 75° .

7) Wurde sehr verdünntes Kali und eben solche Salpetersäure gleichzeitig in die beiden Zellen gegossen, so entstand ein sehr kräftiger Strom, welcher die Nadel lange auf 36° hielt.

8) Eben so sehr verdünnte Salpetersäure und rei-

nes Wasser brachten einen schwachen, aber deutlichen Strom im selben Sinne wie oben hervor.

9) Concentrirte Salzsäure und Schwefelsäure, jede für sich, mit Wasser in die Zellen gegossen, brachten hingegen keinen Strom hervor, eben so wenig, wie wenn man, statt Wasser, Kali genommen hätte.

10) Kochsalzlösung und verdünnte Schwefelsäure in beiden Zellen (Aimé's Apparat, dies. Ann., Bd. XXXVII S. 432) brachten anfangs die Nadel zum Schwanken, wie dies fast immer, sogar bei warmem und kaltem Wasser beobachtet wurde; die Nadel stellte sich aber rasch auf 0 ein, und zeigte dadurch die Anwesenheit jedes Stromes an.

11) Es wurde nun dem Versuche eine andere Form gegeben, um die Dazwischenkunft jedes fremdartigen Körpers zu vermeiden. Eine, in einen Winkel gebogene Glasröhre wurde halb mit Salpetersäure gefüllt und darauf reines Wasser gegossen (Fig. 5 Taf. II). Die Collectorplatte im Wasser zeigte, wie immer, Oxydation (+E) an.

12) Es wurde nun auf die Salpetersäure in beiden Schenkeln Wasser gegossen; man konnte nun willkürlich die eine oder die andere Collectorplatte in die Säure oder das Wasser bringen. Bei jedem Wechsel trat eine Aenderung des Stromes ein, so dafs das Factum über jedem Zweifel steht.

Noch einfacher läfst es sich in jedem Glase darstellen, wo man über starke Salpetersäure eine Schicht reines Wasser giefst, ohne sie zu vermischen (Fig. 6 Taf. II). Die Platte im Wasser ist jedesmal + elektrisch.

13) Mit der Knieröhre wurden alle oben beschriebenen Versuche noch einmal wiederholt mit ganz gleichem Erfolge.

Betrachtet man nun die Quantitäten der hier wirkenden Stoffe, so geht aus dem Gesetze der festen Elektrolyse hervor, dafs der überall, bei Gegenwart von

Salpetersäure beobachtete Strom nicht von der Hauptaction (der Verbindung der Säure mit Alkali) hervorgerufen seyn konnte. In der Glaszelle wirkten in wenigen Minuten mehrere Unzen Salpetersäure auf eben so viel Kali, auf einer Fläche von 5 Quadratzollen. Der Strom, der durch die Menge dieser Stoffe hervorgebracht wäre, hätte auf der anderen Seite eine gleiche Quantität Salpeter, oder ein elektrochemisches Aequivalent eines anderen Elektrolyten zersetzen müssen, oder gar nicht übergehen. Hätte man dem Strome durch Wiederholung des Apparates im Sinne einer Säule grössere Intensität verschafft, so hätte er Elektrolyten zersetzen müssen; in unserem Apparate, wo ununterbrochene Metallleitung war, hätte er wenigstens übergehen und auf die Nadel eine entsprechende Wirkung äussern müssen. Nun aber bietet uns eine gleiche Ablenkung der Nadel, absichtlich mit einem kleinen Zinkplatinpaare hervorgebracht, ein vergleichbares Maass für die Summe der circulirenden Elektricität dar.

Ein Streifchen Zink, 1 Linie breit, $\frac{1}{2}$ Linie dick, mit einem der beiden Platincollectoren in destillirtes Wasser, $\frac{1}{2}$ Zoll tief und $\frac{1}{2}$ Zoll von einander entfernt, eingetaucht, lenkte die Nadel stetig auf 10 Grade ab, und durch Umlegen des Gyrotrops bis auf 20.

Zu 4 Unzen Wasser 4 Tropfen Schwefelsäure gesetzt und dasselbe Zinkstreifchen hineingesenkt, lenkte stetig um 80 Grade ab.

Man vergleiche nun den Effect dieser kleinen Ketten, wo nach mehreren Stunden kaum ein Gasbläschen sich auf dem Platin zeigt, mit der geringen Wirkung so grosser Quantitäten von thätigen Stoffen, als oben angewendet wurden, so fällt es in die Augen, dass von der Hauptaction entweder ein reichlicherer Strom oder gar keiner entwickelt werden muss. Hr. Prof. Jacobi protestirt zwar gegen die Anlegung des Faraday'schen Maassstabes der festen Elektrolyse; allein dies zeigt schon

deutlich, daß seine Beweisführung nicht Stich hält. Ströme, die nicht Intensität genug besitzen, um zu zersetzen, können unter Umständen geleitet werden, ohne zu zersetzen; allein Ströme, die, wie Hr. Prof. Jacobi zeigt, Jodkalium zersetzen, fallen unter das Gesetz. Hr. Prof. Jacobi hat bewiesen, daß in seinem Apparate an der Elektrode im Alkali innerhalb 5 Stunden 0,6 Kubikzoll Sauerstoffgas entwickelt worden sind, und postulirt nun mit einigem Triumphe, daß ihm jede fernere Widerlegung meines Aufsatzes erlassen werde. Es kommt jedoch hier durchaus nicht darauf an, ob das ausgeschiedene Gas Sauerstoff oder ein anderes ist; es muß bewiesen werden, daß es elektrolytisch ausgeschieden ist, und in diesem Sinne fordere ich mit Recht den ferneren Beweis: *daß ein einfaches Zinkplatinpaar, welches in 5 Stunden 1,2 Kubikzoll Wasserstoffgas am Platin ausscheidet, dieselbe Galvanometernadel ebenfalls nicht mehr als 36° ablenke.*

Es sind jedoch Gründe vorhanden, welche diese Voraussetzung nicht wahrscheinlich machen. Da bei Anstellung des reinen Becquerel'schen Versuches eine Ablenkung von 36° erhalten wurde, so schliesse ich mit Recht, daß Hr. Prof. Jacobi sich eines sehr empfindlichen Galvanometers bedient hat. Nun ist 1,2 Kubikzoll eine Menge Gas, welche die meisten unserer Zersetzungsrohren gar nicht fassen, und ein Versuch an meinem Galvanometer hat mir gezeigt, daß ich die Nadel 5 Stunden lang auf 36° halten kann, ohne den zwanzigsten Theil der genannten Gasmenge an dem Platin zu erhalten.

Sobald die Nadel um mehr als 36° bei einer so reichen Gasentwicklung abgelenkt wird, ist ein Theil des Gases nicht elektrolytisch ausgeschieden; dieser Einwurf ist durch die Versuche gar nicht beseitigt. Sollte jedoch das Resultat hervorgehen, daß der Sauerstoff elektrolytisch aufgetreten, so ist noch immer nicht der

Ursprung des Stroms in der Verbindung des Alkalis mit der Säure zu suchen. Sehr auffallend war in dieser Beziehung die Beobachtung, daß Salpetersäure auch mit Schwefelsäure einen Strom hervorbringt, jedoch von ganz verschiedener Richtung wie der vorherige.

14) Concentrirte Schwefelsäure wurde mit gleich viel Wasser verdünnt und erkalten gelassen, und darauf gleichzeitig mit einer ziemlich starken Salpetersäure in die beiden Zellen des oben beschriebenen Apparates eingegossen. Ich führe hierbei die specifischen Gewichte nicht an, weil ich gefunden habe, daß bei einem empfindlichen Galvanometer hierauf nicht viel ankommt, indem der Versuch unter den vielfachsten Abänderungen gelingt.

Es entstand sogleich ein Strom, welcher die Nadel um 10° ablenkte; allein in dem Sinne, als wenn nur in der Salpetersäure Oxydation stattfände. Wurde ein Zinkplättchen in die Schwefelsäure gebracht, so schlug die Nadel um; in die Salpetersäure getaucht, vermehrte es die Ablenkung.

Es wurde nun concentrirte Schwefelsäure in die verdünnte gegossen; die Nadel, die auf 10° stand, wurde heftig auf 90° geworfen und blieb nachher lange auf 30° stehen. Durch fernerer Zusatz von Schwefelsäure erhielt ich constante Ablenkung von 40° , also einen so starken Strom, als ihn Salpetersäure und Kali gegeben, jedoch von umgekehrter Richtung in Beziehung auf die Salpetersäure.

Die Entstehung des Stroms ist lediglich an die Gegenwart von Salpetersäure gebunden, und da zwei Säuren von der stärksten Art mit einander einen kräftigen Strom erregen, so muß der Antagonismus von Alkali und Säure durchaus als unwesentlich erscheinen, wie er sich denn auch bei allen anderen Versuchen, wobei Salpetersäure nicht vorhanden war, als solchen gezeigt hat.

Beim letztgenannten Versuche wurde zuletzt die Papierwand eingerissen, wobei sich die Schwefelsäure zu

unterst und die Salpetersäure darüber lagerte. Man konnte nun, wie oben, durch Heben und Senken der Collectoren den Strom umkehren; immer zeigte die Salpetersäure Oxydation an.

15) Endlich wurde der Becquerel'sche Versuch noch einmal in seiner ursprünglichen Form wiederholt, mit Anwendung des Thonpfropfens, und unter der Vorsicht, eine Gasentwicklungsröhre anzubringen; eine Vorsicht, die sich jedoch als überflüssig zeigte. Offenbar wirkt der Becquerel'sche Apparat unter weit ungünstigeren Verhältnissen, als die von mir oben angewendeten, indem die Thätigkeit der dabei concurrirenden Salpetersäure auf einer viel schmäleren Fläche, und durch das Hinderniß einer dichten, für Flüssigkeiten sehr impermeablen Substanz stattfindet. Es war deshalb im Voraus schon zu ersehen, daß aus dieser Wiederholung des Versuchs kein neues Resultat sich ergeben würde.

Es wurde eine noch gelbliche Salpetersäure und ein sehr concentrirtes Aetzkali angewendet, obgleich diese Bedingungen, die Hr. Prof. Jacobi empfiehlt, wie ich oben gezeigt habe, nicht durchaus nothwendig sind. Beim Schließsen der Kette zeigte die Nadel sogleich eine starke Ablenkung in dem bekannten Sinne, und blieb auf 20° länger als 24 Stunden stehen. Der Strom war continuirlich im Gange; ich bemerkte jedoch weder an der Platinplatte im Alkali ein Bläschen, noch hatte sich ein solches während der ganzen Zeit des Versuches im Apparate angesammelt. Ich würde gegen die bestimmte Behauptung des Hrn. Prof. Jacobi diesen Fall vor der Hand nicht behaupten, weil es möglich wäre, daß dabei Verhältnisse stattfänden, die von mir übersehen wären. Nun aber habe ich den Versuch auf die mannigfaltigste Weise variirt, und immer dasselbe Resultat erhalten. Besonders aber muß ich das Factische jener Behauptung durch die Erfolge des Hrn. Prof. Pfaff in Kiel in Frage stellen. In seinem Werkchen: »Revision der Lehre

des Galvo-Voltaismus,« aus dem im 40sten Bande dieser Annalen, S. 443, eine besondere Mittheilung sich befindet, liest man folgende Stelle:

»Ich stimme ganz mit Hrn. Mohr überein, dafs Becquerel's Apparat durchaus keine Verschiedenheit von jedem anderen schwach wirkenden galvanischen Apparate hat. Der von ihm beobachtete Strom ist nur ein sehr schwacher etc. Damit stimmt die schwache Zersetzung, die der Strom giebt, überein, da ich an der Platinplatte in der Kalilauge nach mehreren Stunden erst einige Bläschen wahrnahm. Man ist also beinahe mit Hrn. Mohr gezwungen anzunehmen, dafs sich Herr Becquerel habe täuschen lassen. In seinen übrigen Behauptungen kann ich aber nicht mit Hrn. Mohr übereinstimmen.«

Dieses letztere ist mir sehr erklärlich, und betrifft, aufser einem einzigen Factum, nur Meinungsverschiedenheit und Ansichten. Hr. Pfaff bekennt sich unumwunden zur conservativen Parthei im Felde des Galvanismus, welches ihm, bei seinen bekannten grossen Leistungen unter der Aegide der Volta'schen Ansicht, nicht zu verargen ist. Da ich nun aus innerer Ueberzeugung dieser Ansicht nicht beipflichte, so werde ich hier keine dieser Differenzen berühren, die zu einem blofsen Meinungsstreite führen würden.

Hr. Prof. Pfaff erhielt mit Wasser und Salpetersäure keine Spur von Ablenkung der Magnetnadel; dieses kann nur der Anwendung eines unempfindlichen Multipliers zugeschrieben werden; denn ich erhielt in einem Falle sogar eine Ablenkung von 75° , die gewifs keinem Beobachtungsfehler zugeschrieben werden kann. Da ich jedoch mit meinem Zellenapparate mit sehr verdünnter Salpetersäure und Kali Ablenkungen von 36° , und in dem minder günstigen Becquerel'schen Apparate solche von 20° erhielt, Hr. Prof. Pfaff aber zwischen starker Salpetersäure und Kali nur einen Strom

von 10 bis 15° Ablenkung beobachtete, so ist klar, daß er ein viel unempfindlicheres Galvanometer anwandte. Wenn er eben so zwischen Salz- und Schwefelsäure auf der einen Seite, und Kali auf der anderen Seite einen Strom erhielt, so streitet dieß so sehr mit meinen mehr als zwanzig Mal wiederholten Versuchen, daß ich darauf aufmerksam machen muß, die anfangs jedesmal eintretende Bewegung der Nadel, die von, bis jetzt, unbekannten Einflüssen herrührt, nicht mit dem constanten Strom zu verwechseln. Während die Bewegung der Nadel zwischen Salzsäure und Kali schon nach wenigen Secunden aufhört, dauert jene mit Salpetersäure und Kali mehrere Tage lang ununterbrochen fort.

Wenn nun endlich Hr. Prof. Pfaff behauptet, daß man durch Eintröpfeln von Salpetersäure in Wasser, in welches zwei Platinplatten tauchen, keinen Strom erhalte, so ist dieß lediglich einem Fehler des Versuches zuzuschreiben, oder der Unempfindlichkeit des Messinstrumentes. Sind beide Platten in ganz gleichmäßiger Art in der nun verdünnt werdenden Säure, so kann natürlich kein Strom entstehen, weil er in jeder Platte dieselbe, also in dem Drahte sich entgegenlaufende Richtung annehmen müßte. Gießt man aber die Säure näher an die eine Platte als an die andere, so entsteht in jedem Falle ein Strom, der sich durch Heben und Senken der Platten unbestimmte Male umkehren läßt. Daselbe Resultat wurde im Zellenapparat in der geknieten Röhre und im gewöhnlichen Trinkglase erhalten; es kann also über dessen Existenz kein Zweifel mehr bestehen.

Es wurde nun noch die behauptete Zersetzung des Jodkaliums geprüft. Ohne den Multiplicator auszulösen, wurden zwei Drähte, mit Platinspitzen versehen, eingeschaltet, und dieselbe 1 Linie weit von einander entfernt, auf ein mit Jodkalium angefeuchtetes Papierstreichen aufgesetzt. Die Nadel blieb auf 0 stehen, und es zeigte sich kein brauner Jodfleck. Berührte man plötz-

lich die beiden Platinspitzen, so ging die Nadel auf 20° und blieb ruhig darauf stehen. Diese Trennung und Schließung mehr als zwanzig Mal wiederholt, gab immer genau dasselbe Resultat, und es war bei dem Strome, der nur um 20° ablenkte, durchaus unmöglich, die Zersetzung des Jodkaliums zu beobachten. Es beweist dies, daß der Strom nicht nur an Menge sehr gering, sondern auch an Intensität sehr schwach war.

Es wurde derselbe Versuch mit dem Zellenapparat und starker Säure und Alkali wiederholt. Der Strom lenkte constant um 60° ab; wurden die Platinspitzen um eine Papierdicke von einander entfernt, so ging der Strom nicht mehr über, indem die Nadel auf 0 zurückkam. Dieser Strom hat also eine so geringe Intensität, daß er nicht einmal, ohne Zersetzung zu veranlassen, durch die Jodkaliumlösung hindurch kann. Bei mehr als zehnmaler Wiederholung zeigte sich immer dasselbe Resultat.

Die aus allen diesen Versuchen genommenen Facta lassen sich demnach in Folgendem zusammenfassen:

- 1) Aus der Verbindung von einer Säure mit einem Alkali entsteht kein elektrischer Strom.
- 2) Bei der Verbindung von Salpetersäure mit Kali entsteht ein elektrischer Strom von dem Kali zur Salpetersäure, und von dieser durch die Metallleitung in's Kali zurück. Er entspricht also einer Oxydation an der Platte im Alkali.
- 3) Bei der Vermischung der Salpetersäure mit Wasser entsteht ebenfalls ein Strom vom Wasser nach der Säure. Zusatz vom Kali zum Wasser vermehrt den Strom, ohne seine Richtung zu ändern.
- 4) Die Gegenwart von salpetriger Säure in der Salpetersäure ist nicht nothwendig zur Erzeugung dieses Stroms.
- 5) Beim Vermischen von concentrirter Salzsäure, Schwefelsäure und Aetzkalkilauge entsteht kein elektrischer

Strom; eben so wenig, wenn man dem Wasser noch Kali zusetzt.

- 6) Beim Zersetzen von Kochsalz mit Schwefelsäure entsteht kein Strom.
- 7) Beim Vermischen von Schwefelsäure mit Salpetersäure entsteht ein Strom von der entgegengesetzten Richtung in Bezug auf die Salpetersäure. Der Strom geht von der Salpetersäure zur Schwefelsäure und durch den Draht zurück; er entspricht also einer Oxydation in der Salpetersäure.
- 8) Bei der Verbindung von Salpetersäure mit Kali scheidet sich im Alkali kein Sauerstoffgas ab, welches mit dem circulirenden Strome in Verbindung stände.
- 9) Der Strom, bei Verbindung von Salpetersäure und Alkali, wird von keiner Flüssigkeit geleitet, und zersetzt keine Elektrolyten, namentlich kein Jodkalium.

Ueber die Natur des räthselhaften, beim Auftreten von Salpetersäure immer erscheinenden elektrischen Stromes, sind wir darum immer noch nicht im Klaren. Die Schlüsse, die sich aus den oben mitgetheilten Versuchen ziehen lassen, sind leider alle negativer Art; allein, da sie bei der fernerer Aufsuchung des eigentlichen Verhaltens wenigstens die nicht zum Ziele führenden Wege absperren, [so will ich diese negativen Resultate aufzählen.

- 1) Der in Rede stehende Strom (von Salpetersäure und Kali erzeugt) entspringt nicht aus der Verbindung von Säure und Alkali; und zwar:
 - a) weil andere Säuren und Alkalien keinen Strom erzeugen;
 - b) weil Salpetersäure mit Wasser denselben Strom erzeugt;
 - c) weil auch zwei Säuren, von denen eine Salpetersäure ist, einen Strom erzeugen;

- d)* weil die Masse des Stroms nicht mit den Quantitäten der dabei thätigen Stoffe nach dem Gesetze der festen Elektrolysirung übereinstimmt.
- 2) Der Strom entsteht nicht aus einer ungleichen Anziehung zum Wasser, wornach das Wasser, als Bestandtheil eines Hydrates, den Strom selbst überführen könnte:
- a)* weil concentrirte Schwefelsäure und verdünntes Kali keinen Strom erzeugen;
- b)* weil Salpetersäure und Wasser einen Strom erzeugt. Das Wasser ist hier nicht auf der einen Seite allein, also kein Theil eines elektrolytischen Hydrats, und doch entsteht der Strom;
- c)* weil der Strom immer dieselbe Richtung hat, das Kali oder die Salpetersäure mag concentrirt seyn, und also eine größere Anziehung zum Wasser haben oder nicht.
- 3) Der Strom entsteht nicht aus einer ungleichen chemischen Action auf die beiden Platinplatten, weil er eine solche Richtung hat, daß die Oxydation im Wasser vorgehen müßte, während die Platte in der concentrirten Salpetersäure der Wasserstoffseite entspricht.

VI. *Ueber Electricitäts-Erregung bei chemischen Verbindungen. Aus einem Schreiben des Hrn. Prof. Dulk an den Herausgeber.*

Königsberg, d. 26. Sept. 1837.

— **Z**ugleich erlaube ich mir, Ihnen eine kurze Nachricht über einige elektro-chemische Versuche mitzutheilen, zu deren Anstellung Hr. Prof. Moser sich mit mir vereinigt hatte.

Dafs wir die Angaben Becquerel's über die von ihm aus Kali und Salpetersäure construirte einfache Kette bestätigt gefunden hatten, war schon früher in dem ersten Bande des Repertoriums der Physik, S. 195, von Hrn. Prof. Moser beschrieben worden. Die zum Theil widersprechenden, anderentheils aber auch auffallenden Angaben über das ganz abweichende Verhalten dieses elektrischen Apparats, dafs er keine Wärme entwickle, dafs seine Wirkung durch einen eingeschobenen langen, dünnen Schliessungsdraht gegen einen kurzen und dicken Draht etc. gar nicht verändert werden sollte, forderten uns zunächst auf, eine Becquerel'sche Kette in einem gröfseren Maafsstabe herzustellen, um alle Erscheinungen an derselben deutlicher hervortreten zu lassen. In eine umgekehrte Glasglocke von 12" Höhe und $4\frac{1}{4}$ " Durchmesser wurde eine Lage angefeuchteten Thons gegeben, und in diese eine andere, unten mit Rindsblase verschlossene Glasglocke von 8" Höhe und $3\frac{1}{4}$ " Durchmesser, deren obere engere Oeffnung mit einem Korkstöpsel luftdicht verschlossen worden war, durch welchen ein Gasleitungsrohr, ein Platindraht, eine Platinplatte von 6" Oberfläche tragend, und ein Trichter zum Einfüllen der Flüssigkeit geführt worden waren, hineingedrückt. Das Einfüllen der Aetzkalilauge von 1,260 spec. Gew. in die innere kleinere Glasglocke, und der Salpetersäure von 1,300 spec. Gew. in die umschliessende gröfsere Glocke, in welche eine ganz ähnliche Platinplatte gestellt wurde, geschah gleichzeitig, so dafs beide Flüssigkeiten in einer möglichst gleichen Höhe blieben, bis die innere Glocke ganz angefüllt war, und die Flüssigkeit durch die aufserhalb des Apparats ausmündende Gasleitungsrohre abflofs. Als nun die Kette geschlossen wurde, trat sogleich eine so reichliche Gasentwicklung an der in der Kalilauge befindlichen Platinplatte ein, dafs die ganze Form der Platte durch die unendliche Zahl der in der Flüssigkeit sich erhebenden kleinen Gas-

bläschen sich gleichsam abgebildet erhielt, und das Gas bald in hinreichender Menge aufgefangen werden konnte, um als das reinste Sauerstoffgas erkannt zu werden. Die Prüfung des in Röhren aufgefangenen Gases konnte so oft und mit so grossen Mengen wiederholt werden, daß über die chemische Beschaffenheit desselben nicht der mindeste Zweifel gestattet ist. Mit dem jedesmaligen Oeffnen der Kette hörte die Gasentwicklung auf, trat aber in dem Augenblick des Schliessens sogleich wieder ein, so daß das von dem Einen von uns vorgenommene Oeffnen und Schliessens der Kette von dem Andern sogleich durch das Aufhören oder Eintreten der Gasentwicklung bemerkt werden konnte. Erst nach etwa drei Stunden wurden graduirte Glasröhren zum Auffangen des Sauerstoffgases angewandt, und die Quantitäten des in gemessenen Zeiträumen aufgefangenen Gases finden sich in dem Aufsätze des Hrn. Prof. Moser im zweiten Bande des Repertoriums der Physik genau angegeben; hier wird es genügen anzuführen, daß die Menge beinahe 60 Mal so viel betrug, als Becquerel erhalten zu haben angiebt.

Die einfache Magnetnadel wurde auf 15° abgelenkt, wobei sich die Kalilauge wie Zink, die Salpetersäure aber wie Kupfer verhielt, und diese Ablenkung erhielt sich constant, so daß vielleicht keine Kette so gut wie die Becquerel'sche geeignet ist zu Versuchen, deren Erfolge von einer constanten Entwicklung der Elektrizität abhängig sind. Erst am zweiten Tage sank die Abweichung der Nadel auf 13° , und am dritten Tage auf 12° . Wurde ein feiner, sehr langer Leitungsdraht in die Kette eingeschaltet, so ging, gegen Becquerel's Angabe, die Nadel von 15° auf 6° zurück. Durch Peltier's Apparat wurde auf's Entschiedenste Wärme, und bei Umkehrung der Pole vermittelt des Gyrotropen Erhaltung nachgewiesen, so daß die bereits gegebenen Erklärungen, weshalb sich die Becquerel'sche Kette verschieden von anderen elektrischen Vorrichtungen verhalte

und verhalten müsse, unnöthig geworden sind. Wegen der genaueren Angaben muß ich auch hier wieder auf den Aufsatz des Hrn. Prof. Moser verweisen.

In etwas abgeänderter Art wurden noch folgende Versuche angestellt. In den einen Schenkel einer V-förmig gebogenen Glasröhre wurde Bleioxyd geschüttet, und in den anderen, bis zur Entfernung aller anhängenden Feuchtigkeit, in einem Platintiegel geschmolzene Phosphorsäure, während sie sich im rothglühenden Flusse befand, in die erwärmte Röhre hineingegossen, beide Schenkel aber mit Platindrähten versehen, und diese mit dem Multiplicator verbunden. Sobald nun durch die untergesetzte Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge die in der Glasröhre enthaltenen Substanzen in den flüssigen Zustand versetzt wurden, erfolgte sogleich eine bedeutende Ablenkung der Magnetnadel, die sich noch steigerte, als das Flüssigwerden der in den oberen Theilen der beiden Schenkel der Glasröhre enthaltenen Substanzen durch eine kleine Weingeistlampe befördert wurde. Wurde in einer zweiten Röhre Aetzkali und Phosphorsäure demselben Versuche unterworfen, so wurde beim Schmelzen der Substanzen die Nadel ganz herumgeschleudert, auch Jodkalium, wenn auch schwach, dennoch deutlich zersetzt. Bleioxyd und Kali vertraten, wie nicht anders zu erwarten war, die Rolle des Zinks, die Phosphorsäure die des Kupfers. Da jedoch die angewandten Substanzen nicht wasserfrei waren, so wurden, um jedem Einwande, daß die beobachteten Erfolge durch die Gegenwart des Wassers bedingt wurden, zu begegnen, diese Versuche noch mit völlig wasserleeren Substanzen wiederholt. Bei Bleioxyd und Wismuthoxyd trat keine Abweichung der Magnetnadel ein, weil die Glasröhre zu schmelzen anfang, ehe das Wismuthoxyd in völligen Fluß kam; als aber Bleioxyd und Antimonoxyd in die beiden Schenkel der Glasröhre geschüttet, mit leitenden Platindrähten versehen und durch die Weingeistflamme

flüssig gemacht wurden, trat sogleich starke Ablenkung der Magnetnadel ein. Chlorkalium mit Chlorblei, oder mit Chlorquecksilber (Sublimat), oder mit Chlorsilber in Berührung gebracht, gaben in dieser Reihenfolge gesteigerte Ablenkung der Magnetnadel; Zersetzung des Jodkaliums konnte jedoch nicht bewirkt werden. Dafs das Chlorkalium hier das Zink war, darf kaum noch bemerkt werden. Scheiben von Blei, Zink und Zinn in Quecksilber eingetaucht, gaben zwar nicht bedeutende, aber entschiedene Ablenkungen der Nadel.

Als unabweisliche Thatsache stellt sich aus diesen hier nur kurz erzählten Versuchen heraus, dafs bei jeder chemischen Verbindung, bei jedem chemischen Prozesse, Elektricität frei wird, ohne dafs gleichzeitige Zersetzung eines zusammengesetzten Körpers, wie des Wassers, nöthig, oder der Eintritt des chemischen Processes an eine gewisse Beschaffenheit der zusammengesetzten Körper, dafs sie nämlich aus 1 und 1 bestehen müßten, gebunden wäre; immer und überall wird Elektricität frei, wo zwei Körper sich chemisch mit einander verbinden, gleichviel ob sie einfach oder zusammengesetzt, ob sie durch Wasser oder durch Wärme in den flüssigen Zustand versetzt werden, wenn sie sich nur in recht vielen Punkten berühren. Man *kann* diese Versuche als für die chemische Affinitätslehre beweisend ansehen, so dafs die elektrischen Erscheinungen als Folge des chemischen Processes auftreten, man *kann* aber auch, wie mir scheint, mit gleichem Rechte daraus die Richtigkeit der elektro-chemischen Theorie herleiten, dafs nämlich das elektrische Verhalten der den chemischen Proceß bildenden Körper das Prius, und dieser selbst eine Folge des ersteren sey, so dafs beide Ansichten möglicherweise richtig seyn können. Letztere Ansicht scheint mir aber auch jetzt noch mit allen bekannten Erfahrungen im guten Einklang zu stehen, und den Vortheil zu gewähren, dafs wir alle Erscheinungen auf die bekann-

ten Eigenschaften einer Naturkraft, der Elektricität, zurückführen, und jene durch diese zu begründen suchen, wogegen chemische Affinität mir nur ein Name für eine Summe von Erfahrungen zu seyn scheint, durch den es ausgesprochen wird, daß die verschiedenen Körper ein Bestreben haben, sich unter günstigen Umständen mit einander zu verbinden, was wir allerdings oft genug unter unseren Augen vorgehen sehen.

Wenn in den oben erzählten Versuchen Blei, Zink, Zinn mit Quecksilber in Berührung gebracht wurden, so nehmen, wie gewöhnlich, die drei ersteren Metalle positive Elektricität gegen das negativ-elektrische Quecksilber an; aber die hiedurch hervorgerufenen elektrischen Erscheinungen konnten nur schwach hervortreten, weil die Metalle sehr viel Uebereinstimmendes in ihren Eigenschaften haben, der elektrische Gegensatz zwischen ihnen nur schwach ist, die Berührungsflächen aber durch Schmelzen nicht vermehrt werden durften; weil sonst zugleich die elektrischen Erscheinungen des Thermomagnetismus hervorgetreten wären. Die Eigenschaft aber, durch gegenseitige Berührung elektrisch zu werden, ist keinesweges auf die einfachen Körper beschränkt, sie kommt auch den zusammengesetzten zu, und zwar in einem um so höheren Grade, je größer der elektrische Gegensatz zwischen ihnen ist, und je mehr die gegenseitige Berührung befördert wird, mag dieses durch Schmelzen, oder durch Auflösen geschehen. So wie, wenn Blei und Antimon mit einander in Berührung gebracht werden, ersteres $+$, letzteres $-$ elektrisch wird, eben so müssen auch Bleioxyd und Antimonoxyd die entgegengesetzten Elektricitäten sich aneignen, wenn ihre Berührungsflächen durch Schmelzen vermehrt werden, und die in den schmelzenden Metalloxyden befindlichen Platindrähte, der durch Berührung erregten Elektricitäten als Leitungsdrähte dienend, müssen beim Schließsen der Kette die Nadel des Multipliers zur Abweichung bringen.

Stär-

Stärker noch werden diese Erfolge hervortreten, wenn wir zusammengesetzte Körper von stärkerem elektrischen Gegensatz, wie Bleioxyd und Phosphorsäure, oder noch mehr, wie Kali und Phosphorsäure, auf einander einwirken lassen, und das an Kali und Phosphorsäure gebundene Wasser kann hier auf den Erfolg keinen Einfluss haben, da dieser allein in dem elektrischen Gegensatze zwischen Kali und Phosphorsäure oder Bleioxyd und Phosphorsäure begründet ist. Eben so gleichgültig für den Erfolg muß es seyn, ob die zusammengesetzten Körper Sauerstoff oder eine andere Substanz, z. B. Chlor, enthalten, wenn nur zwischen den zusammengesetzten Körpern, welche man dem Versuche unterwirft, ein hinreichend starker elektrischer Gegensatz besteht, wie dieß, den erzählten Versuchen zufolge, zwischen Chlorkalium einerseits und Chlorblei oder Chlorquecksilber andererseits der Fall ist, und die hervorgebrachte Ablenkung der Magnetenadel wird der Stärke dieses elektrischen Gegensatzes entsprechen. Ein solcher Gegensatz, und zwar ein sehr starker, besteht nun auch zwischen Kali und Salpetersäure, und dieser ist als die Quelle der in der Becquerel'schen einfachen Kette freiwerdenden Elektricitäten anzusehen. Die Kalilauge, durch Thierblase und Thon von der Salpetersäure abgesondert, kommt mit dieser nur nach und nach in kleinen Massentheilen in Berührung, und hier wird die Kalilauge, wie Zink gegen Kupfer, $+$ elektrisch, so daß die Schichten der über den Berührungsstellen befindlichen Kalilauge $+$ Elektricität annehmen, welche sich an dem metallischen Leiter, dem Platinbleche, ansammelt, so daß an diesem der $-$ elektrische Bestandtheil des Wassers, der Sauerstoff, auftritt, welcher gasförmig entweicht, was so lange unausgesetzt erfolgt, als die an dem in der Kalilauge befindlichen Platinbleche angesammelte $+$ Elektricität sich mit der an dem Platinbleche in der Salpetersäure auftretenden $-$ Elektricität durch metallische

Leiter ausgleichen kann, so lange die Kette geschlossen ist, wogegen beide Elektricitäten, wenn dieser leichtere Weg der Ausgleichung nicht vorhanden, die Kette nicht geschlossen, ist, zurückzugehen genöthigt sind, und sich unmittelbar in den Flüssigkeiten ausgleichen, daher denn auch die Zersetzung des Wassers und die Entwicklung des Sauerstoffgases beim Oeffnen der Kette aufhört, und mit dem Augenblick des Schließens sogleich wieder eintritt. Dafs an dem in die Salpetersäure eintauchenden — elektrischen Platinbleche nicht der $+$ Bestandtheil des Wassers, der Wasserstoff, gasförmig entweicht, ist durch das bekannte Verhalten desselben gegen die Salpetersäure hinreichend erklärt. Gegen die Annahme, dafs in der Becquerel'schen Kette der Contact des Platins einerseits mit der Kalilauge, wie andererseits mit der Salpetersäure die Quelle der elektrischen Erscheinungen sey, sprechen die Stärke dieser letzteren und die so bedeutende Menge Sauerstoffgas, welche in der oben beschriebenen Kette erhalten wurde. Die von Nobili vorgerichtete Kette, in welcher die Platinplatten in gleichen Flüssigkeiten, nämlich in Salpeterlösung, eintauchten, ist nichts anderes als eine Becquerel'sche Kette, in welcher die durch Berührung des Aetzkali mit der Salpetersäure erregten Elektricitäten durch die in den Amianthfäden enthaltene leitende Flüssigkeit, nämlich Salpeterlösung, bis zu den Platinplatten fortgeleitet wurden, so dafs diese hier wie dort nur Leiter, nicht Erreger der Elektricitäten sind. Doch ich möchte mir nicht den Vorwurf zuziehen, die Erscheinungen an den auf so verschiedene Weise vorgerichteten Ketten erklären, oder vielmehr einer aufgestellten Ansicht anpassen zu wollen; hier soll nur der Versuch gemacht werden nachzuweisen, dafs die oben erzählten Versuche mit der bisherigen elektrochemischen Theorie nicht im Widerspruch stehen.

Eine ausführlichere Beschreibung der Versuche des



Hrn. Prof. Moser wird in dem bald erscheinenden zweiten Theil des Repertoriums der Physik enthalten seyn.

VII. *Ueber den Einfluss der Wärme auf die Leichtigkeit des Durchgangs elektrischer Ströme durch Flüssigkeiten und Metalle; von Hrn. De la Rive.*

(*Biblioth. univers. Nouv. Ser. T. VII p. 388.*)

Bekanntlich schwächt die Wärme die Elektricitätsleitung der Metalle, während sie umgekehrt die der Flüssigkeiten erhöht. Dieser Unterschied rührt wahrscheinlich davon her, dass in den Metallen, als einfachen Körpern, die Erhöhung der Temperatur nur eine physische Wirkung, nämlich ein Auseinanderweichen der Theilchen hervorbringt, während sie auf die leitenden Flüssigkeiten, welche zusammengesetzte Körper sind, chemisch wirkt, und so den Durchgang des elektrischen Stromes, der bei zersetzbaren Körpern immer mehr oder weniger mit der Zersetzung selbst verknüpft ist, erleichtern hilft. Die Verschiedenartigkeit in der Wirkung der Wärme rührt also keinesweges her von einem möglichen Unterschiede zwischen dem flüssigen und starren Zustand, sondern davon, dass die Metalle einfache Körper sind, die leitenden Flüssigkeiten aber zusammengesetzte. Zur Stütze dieser Ansicht diene die Wirkung der Wärme auf das *Quecksilber*, einen einfachen Körper, aber flüssigen Leiter. Ich habe mich überzeugt, dass Temperatur-Erhöhung die Elektricitätsleitung des Quecksilbers bedeutend verringert, und dass dasselbe, in dieser Beziehung, in die Reihe der einfachen Leiter und nicht in die der flüssigen Körper gestellt werden muss, dass also das Flüssigseyn ohne Einfluss auf die Erscheinung ist.

Da die Wirkung der Wärme auf Leiter, sowohl auf einfache als zusammengesetzte, demnach wohl erwiesen ist, so schien es mir nicht ohne Interesse zu wissen, welchen Einfluß eine Temperaturerhöhung auf den Uebergang des elektrischen Stroms aus einem metallischen in einen flüssigen zusammengesetzten Körper haben würde. Wie bekannt verliert der elektrische Strom, so wie er aus einem dieser Leiter in den andern übergeht, einen mehr oder weniger beträchtlichen Theil seiner Intensität; und es fragt sich nun, ob, unter gleichen Umständen, dieser Verlust zu- oder abnehme, wenn man die beiden Leiter in ihren Berührungspunkten erhitzt.

Um diese Frage zu beantworten, tauchte ich zwei ziemlich dicke Platinstreifen mit einem ihrer Enden in ein Gefäß mit gesäuertem Wasser, und zwar so, daß ein bedeutender Theil von ihnen außerhalb der Flüssigkeit blieb. Die Streifen standen senkrecht, möglichst nahe an den Wänden des Gefäßes, das mit der Flüssigkeit ganz gefüllt war; wo sie zur Flüssigkeit heraustraten, waren sie horizontal gekrümmt. Unter jeden Streifen ward eine starke Weingeistlampe gestellt, um den horizontalen Theil desselben, bis dahin, wo er senkrecht herabbog, zu erhitzen und selbst lebhaft zu glühen. Der senkrechte, in die Flüssigkeit getauchte Theil wurde dadurch in hoher Temperatur erhalten, obwohl er nicht geradezu erhitzt wurde, sondern bloß vermöge seiner Gemeinschaft mit dem horizontalen Theil. Selbst die Flüssigkeit, wo sie den senkrechten Streifen berührte, wurde dermaßen erhitzt, daß sie fast zum Sieden kam.

Vor ihrer Erhitzung brachte ich die Streifen in Verbindung, den einen mit dem positiven Pol, den andern mit dem negativen Pol einer schwach geladenen Säule von vier Plattenpaaren, sechszehn Quadratzoll Oberfläche haltend. Ein in die Kette gebrachtes Galvanometer gab 12° für die Intensität des Stromes an. Als ich die Streifen auf oben genannte Weise erhitzte, ohne sonst

etwas an dem Versuche zu ändern, erlangte der Strom allmählig eine Intensität von 30° . Nun löschte ich die Lampe aus, welche den positiven Streifen erhitzte. Das Erkalten dieses Streifens und seine Rückkehr zur gewöhnlichen Temperatur änderten nichts an dem Resultat; der Strom blieb immer 30° . Allein wenn die Lampe unter dem negativen Streifen ausgelöscht wurde, kam der Strom, in dem Maasse als der Streifen erkaltete, auf seine ursprüngliche Intensität, d. h. auf 12° , zurück. Ich zündete nun bloß die Lampe unter dem positiven Streifen wieder an, allein die Ablenkung änderte sich nicht; so wie ich aber auch den negativen Streifen abermals erhitze, wurde die Ablenkung wieder 30° ¹⁾.

Die Flüssigkeit, in welche die Streifen tauchten, war eine sehr verdünnte Schwefelsäure. Mit sehr verdünnter Salpetersäure erhielt ich dieselben Resultate. Da indess diese Flüssigkeit leitender ist, als die erstere, so war mit ihr, als sie zu derselben Säule von vier Platten angewandt wurde, die Ablenkung vor der Erhitzung 45° statt 12° . Bei Erhitzung des positiven Streifens wurde die Intensität des Stromes nicht erhöht; so wie ich aber die Lampe unter dem negativen Streifen anzündete, erhielt ich eine Ablenkung von 80° . Diese Ablenkung verringerte sich nicht, wenn die Lampe unter dem positiven Streifen ausgelöscht wurde; allein nach Auslöschung der Lampe unter dem negativen Streifen sank sie bald auf die ursprünglichen 45° herab.

Da der außerhalb der Flüssigkeit befindliche Theil der Streifen stark erhitzt, also das Leitungsvermögen desselben geschwächt wurde, so scheint es, als hätte daraus eine Abnahme in der Intensität des Stromes erfolgen müssen. Allein diese Abnahme ist hier unmerklich, weil die Streifen sehr breit waren, und sie also, selbst rothglühend, den Strom noch besser leiteten als die Flüssigkeit. Heiß oder kalt kann man sie also bei dem vorstehenden Versuch noch als vollkommene Leiter betrach-

1) Vergl. dies. Annalen, Bd. XV S. 107.

ten; bloß die Flüssigkeit, sey es in ihren Berührungspunkten mit den Streifen oder in dem Uebrigen ihrer Ausdehnung, mußte auf die Leichtigkeit des Durchgangs, und folglich auf die Intensität des Stromes einwirken.

Andere Metalle, wie Kupfer, statt des Platins genommen, gaben mir gleiche Resultate; allein die Anwendung von Platin ist vorzuziehen, weil man bei den andern Metallen immer fürchten muß, daß durch eine chemische Einwirkung der Flüssigkeiten auf sie die Vorgänge verwickelter werden

Eine andere wichtige Vorsichtsmaßregel ist die, daß man sich bei den eben beschriebenen Versuchen nur eines etwas schwachen voltaschen Stromes bediene. Der von mir mit Erfolg angewandte entwickelte nur eine sehr geringe, fast un wahrnehmbare Menge Gas an den beiden in die Flüssigkeit getauchten Platinstreifen. Wie schon bemerkt, erzeugte er vor der Erhitzung nur eine Ablenkung von 12° mit der Schwefelsäure. Ein stärkerer Strom, welcher unter denselben Umständen eine Ablenkung von 30° bis 50° hervorbrachte, gab nicht die oben beschriebenen Erscheinungen, wenigstens nicht in einer recht merklichen Weise. Diefes ist nicht überraschend, denn man weiß, wie ich in früheren Untersuchungen gezeigt habe, daß ein Strom, je schwächer er ist, desto leichter influencirt wird durch geringe Veränderungen in dem von ihm durchlaufenen Leiter, und daß umgekehrt, je stärker er ist, desto weniger merklich die Unterschiede werden, welche in seiner Fähigkeit, unähnliche Leiter oder Systeme von Leitern zu durchdringen, vorhanden seyn können.

Ich kann diese Notiz nicht schliessen, ohne zu bemerken, daß der Unterschied, welcher, den obigen Versuchen gemäß, hinsichtlich des Einflusses der Wärme auf die Leichtigkeit des Uebergangs der Ströme in eine Flüssigkeit, zwischen dem positiven und dem negativen Pol besteht, ein nicht unwichtiger ist. In der That

scheint er bis zu einem gewissen Punkt die Wirkung der Wärme mit der *Richtung* des Stroms zu verknüpfen. Und wenn wir annehmen, wie es gewöhnlich geschieht, daß der Strom in der Flüssigkeit vom positiven Pol zum negativen geht, so können wir sagen, daß die Temperatur-Erhöhung ohne Einfluß sey auf den Uebergang des Stroms aus einem Metall in eine Flüssigkeit, daß er aber den Uebergang desselben aus einer Flüssigkeit in ein Metall erleichtere.

Wenn man viele Thatsachen, wie die in dieser Notiz beschriebenen, d. h. Thatsachen, welche an dem elektrischen Strom, je nach seiner Richtung, verschiedene Eigenschaften erweisen, zusammenstellt, wird es gelingen, die Natur dieses Stroms und die durch seinen Durchgang in den Körpern bedingten Abänderungen einigermaßen kennen zu lernen. Schon hat man bemerkt, daß der Strom das von ihm durchdrungene Wasser und kleine darin schwebende Körper vom positiven Pol zum negativen treibt. Eben so hat man bemerkt, daß die Bewegungen und die Gestalt von Quecksilberkügelchen, die sich in dem von einem Strom durchlaufenen Wasser befinden, verknüpft sind mit der Richtung dieses Stromes. Endlich weiß man, daß es unipolare Leiter giebt, welche die Elektrizität des einen Pols entladen können, aber nicht die des andern. Jedenfalls giebt es der Thatsachen, wie die eben von uns aufgezählten, noch nicht viele, und wir glauben daher, daß Physiker, die sich mit der Elektrizität beschäftigen, der Wissenschaft einen wahren Dienst erweisen würden, wenn sie die Zahl derselben zu vermehren suchen wollten.

VIII. *Ueber eine Methode das Kobaltoxyd, so wie das Nickeloxyd und Manganoxydul vom Eisenoxyd, von der Arsenik- und arsenigen Säure zu trennen; von Th. Scheerer,*

Hüttenmeister auf Modum's Blaufarbenwerk in Norwegen ¹⁾).

Die analytische Chemie giebt hauptsächlich zwei Methoden an, um die Trennung des Eisenoxyds vom Kobaltoxyd zu bewirken. Die eine derselben, durch kaustisches Ammoniak, ist jedoch unvollkommen, da das auf diese Weise abgeschiedene Eisenoxyd stets eine nicht unbedeutende Menge Kobaltoxyd enthält, wovon man sich leicht durch das Löthrohr überzeugen kann. Die andere Methode, bei welcher die Trennung durch bernsteinsaures Ammoniak bewirkt wird, welches man zur neutralisirten Auflösung der beiden Metalloxyde setzt, ist, obgleich genau, doch schwierig, zeitraubend und kostbar. Bei wiederholten Untersuchungen von Kobaltschlichen auf ihren Kobaltgehalt, war es mir daher wünschenswerth eine andere Trennungsart aufzufinden, welche Kürze und Billigkeit mit der erforderlichen Genauigkeit verbände. Das Resultat von mehreren in dieser Absicht angestellten Versuchen habe ich in dem Folgenden beschrieben.

Beide Oxyde müssen, damit diese Methode angewendet werden kann, entweder in Schwefel- oder Salzsäure, oder in einer Mischung von beiden aufgelöst seyn; die Gegenwart der Salpetersäure muß dagegen vermieden werden. Man fügt darauf, unter fleißigem Umrühren, so lange kaustisches Kali zur sauern Auflösung, bis diese auf ein blaues Lackmuspapier nur schwach sauer reagirt. Dieß ist der Fall, wenn das Papier beim auf-

1) Aus dem norwegischen *Journal for Naturvidenskaberne*, vom Verfasser mitgetheilt.

fallenden Licht eine kaum kenntliche Röthe zeigt, gegen das Licht gehalten, aber deutlich violett gefärbt erscheint. Um diesen Neutralisationspunkt nicht zu überschreiten, muß man natürlich zuletzt ein verdünntes kaustisches Kali anwenden. Sollte man gleichwohl zu viel Kali angewendet haben (daß sich keine saure Reaction mehr zeigt), so braucht man nur so viel Schwefel- oder Salzsäure zuzusetzen, bis sich, nach einigem Umrühren, die saure Reaction von Neuem zeigt, nicht aber den ganzen Niederschlag wieder aufzulösen.

Bei dieser theilweisen Sättigung wird das Eisenoxyd als basisch schwefelsaures $[\text{Fe}\ddot{\text{S}}^3 + 5\text{Fe}]$ oder salzsaures niedergeschlagen, je nachdem beide Oxyde in der einen oder andern Säure aufgelöst gewesen waren. Die saure Reaction dient hierbei als Zeichen, daß noch nicht alles Eisensalz zersetzt worden ist, indem das neutrale schwefelsaure oder salzsaure Kobaltoxyd durchaus keine Einwirkung auf das Lackmuspapier ausübt.

Ist die Neutralisation bis zu dem erwähnten Grad gebracht, welches in einer halben Stunde geschehen kann, so enthält die Auflösung nur noch einen kleinen Theil Eisenoxyd, während keine Spur von Kobaltoxyd mitgefällt ist. Um nun auch diese letzte Quantität des ersten wegzuschaffen, wird die Auflösung mit Wasser verdünnt, und darauf, sammt dem darin befindlichen Niederschlage, bis zum Kochen erhitzt. Da dies am bequemsten in einer Porcellanschale geschehen kann, so ist es gut, wenn man schon die vorübergehende Sättigung in einer solchen vornimmt. Das Kochen braucht nicht fortgesetzt zu werden, da schon beim Eintreten des Kochpunktes jene letzte kleine Menge des Eisenoxydes als basisches Salz gefällt wird ¹⁾. Man filtrirt nun die ko-

1) Das Nähere des Verhaltens beim Kochen der Auflösungen von Eisen- und anderen Metallsalzen, sowohl für sich, als in Vermischung mit andern Salzaufösungen, behalte ich mir vor in einer späteren Abhandlung mitzutheilen.

chendheifse Solution, und wäscht das basische Eisensalz mit kochendem Wasser aus. Aus dem Filtrirten fällt man das Kobaltoxyd auf die bekannte Weise durch kaustisches Kali. Um nun auch das Eisenoxyd als solches bestimmen zu können, übergießt man es auf dem Filtrum mit kaustischem Ammoniak, wodurch es, nach erfolgter Auswaschung, von jeder Spur von Schwefel- oder Salzsäure befreit wird.

Die Gegenwart der Salpetersäure muß darum bei dieser Trennungsart vermieden werden, weil das sich hierbei bildende basisch salpetersaure Eisenoxyd etwas auflöslich in reinem Wasser ist, und selbst in solchem, welches nur wenige Salztheile enthält, also beim Auswaschen theilweis durch das Filtrum gehen würde. Basisches Chloreisen ist zwar ebenfalls in reinem Wasser löslich; allein nicht in dem Grade, wie das basisch salpetersaure Salz. Sobald man nur das Auswaschen einigermassen beschleunigt, glückt die Trennung vollkommen. Will man jedoch völlig sicher gehen, so ist es anzurathen, entweder bloß Schwefelsäure anzuwenden, oder die saure, mit Schwefelsäure versetzte Lösung so lange einzudampfen, bis sich Dämpfe von Schwefelsäure zeigen. Geschieht die Neutralisation mit Ammoniak, anstatt mit kaustischem Kali, so glückt die Trennung ebenfalls; allein man kann das Kobaltsalz, wegen der Gegenwart des Ammoniaks, dann nicht durch Kali niederschlagen, und muß die viel umständlichere Methode mit Schwefelammonium anwenden. Die Neutralisation mit Ammoniak ist also nicht vortheilhaft.

Auf die beschriebene Art habe ich mehrfache Kobaltschlichproben vorgenommen, ohne dafs ich je eine Verunreinigung des einen Oxyds durch das andere entdecken konnte. Zur Untersuchung des Eisenoxydes auf Kobaltoxyd bediente ich mich der Löthrohrprobe; allein jedesmal war die durch Zinn reducirte Boraxperle viotriolgrün. Um die erhaltene Kobaltauflösung auf Eisen-

oxyd zu untersuchen, ward zu derselben eine hinreichende Menge Chlorammonium gefügt, und darauf kautistisches Ammoniak, ohne dafs hierbei ein Niederschlag von Eisenoxyd sichtbar wurde. Selbst Galläpfeltinktur veränderte die Farbe der Auflösung in keinem merkbareren Grade.

Ueberdenkt man diese Trennungsmethode näher, so sieht man leicht, dafs dieselbe keine mathematische Genauigkeit haben kann. Könnte man nämlich bei der beschriebenen Sättigung den vollkommenen Neutralisationspunkt erreichen, so würde in diesem Fall alles Eisenoxyd gefällt und alles Kobaltoxyd aufgelöst seyn. Um sich aber zu versichern, dafs man diesen Punkt nicht überschreitet, d. h. dafs man kein Kobaltoxyd fällt, mufs die Reaction der Auflösung zuletzt noch in einem möglichst geringen Grade sauer seyn. Diejenige Quantität von Eisenoxyd, welche dann noch aufgelöst ist, ist höchst unbedeutend, und wird es noch mehr, indem durch das Kochen der verdünnten Auflösung der *bei weitem gröfsere* Theil desselben niedergeschlagen wird. Dieser Theil ist um so gröfser, je mehr die Auflösung verdünnt worden ist. Wenn ich also sage, dafs ich die Kobaltauflösung durch keine Spur von Eisen verunreinigt fand, so heifst dies, dafs die Menge des letzteren so unbedeutend war, dafs sie sich durch die gewöhnlichen Reagenzien nicht mehr erkennen liefs.

Die Trennung der Arsenik- oder arsenigen Säure vom Kobaltoxyd, deren ich mich bediente, ist hauptsächlich nur anwendbar, wenn es allein gilt, reines Kobaltoxyd zu erhalten, nicht aber die Quantität der einen der genannten Säuren und die des Eisenoxydes zu bestimmen. Dieselbe geschieht zugleich bei der oben beschriebenen Neutralisation, indem, wenn Arsenik- oder arsenige Säure in der Auflösung ist, nicht allein basisch schwefelsaures oder salzsaures Eisenoxyd, sondern auch arseniksaures oder arsenigsaures Eisenoxyd gefällt wird.

Nur ist hierbei zu erinnern, daß die Auflösung eines Kobaltminerals oder Kobaltschliches, häufig mehr von einer jener Säuren enthält, als erforderlich ist, um mit dem Eisenoxyd eine Verbindung einzugehen. Man sieht dies daran, daß bei der ersten Hinzufügung von Kali kein dunkelbrauner, sondern ein lichter Niederschlag entsteht, in welchem Falle man so lange schwefelsaures oder salzsaures Eisenoxyd zur Auflösung fügt, bis das erstere stattfindet. Achtet man nicht hierauf, so wird der durch Neutralisation hervorgebrachte Niederschlag kobalthaltig.

Der kürzeste Weg nun, besonders im Großen, reines Kobaltoxyd zu bereiten, ist unläugbar der, welchen Liebig angegeben hat; doch hat es mir nicht glücken wollen, durch diese Methode ein genaues, *analytisches* Resultat zu erhalten. Bei einem schwachen Hitzgrad ist das erhaltene Kobaltoxyd stets eisenhaltig, und bei einem stärkeren werden beide Oxyde unrein. Man kann aber, selbst wenn es sich um analytische Reinheit handelt, dennoch die Zusammenschmelzung mit saurem schwefelsauren Kali anwenden, wenn man nur die saure Auflösung dieser Masse mit kaustischem oder selbst kohlen-saurem Kali neutralisirt.

Ganz auf gleiche Weise, wie die Trennung des Kobaltoxydes vom Eisenoxyde, der Arsenik- und arsenigen Säure hier beschrieben wurde, kann die Trennung des Nickeloxides und Manganoxyduls von letzteren drei Substanzen geschehen. Besonders die Abscheidung des Nickeloxides und Manganoxyduls ist für die analytische Chemie von Wichtigkeit.

Um das Nickeloxyd vom Eisenoxyd zu trennen, bedient man sich gewöhnlich der Methode mit kaustischem Ammoniak, wobei man jedoch stets ein nickelhaltiges Eisenoxyd erhält. Mit bernsteinsaurem Ammoniak glückt die Trennung noch weniger. Wendet man dagegen die beschriebene Methode an, so erhält man ein völlig nik-

kelfreies Eisenoxyd, und ein Nickeloxyd, bei dem man die Gegenwart des Eisenoxyds nicht durch Galläpfeltinktur nachweisen kann. Eben so befriedigend ist das Resultat, welches man beim Manganoxydul erhält. Nur einige Male erhielt ich ein Eisenoxyd, welches, mit Salpeter und Soda auf dem Platinblech geschmolzen, eine kaum bemerkbare Bläue zeigte, was wahrscheinlich von einem mangelhaften Auswaschen herrührte.

A n h a n g.

Eine quantitative Untersuchung auf Kobaltoxyd wird dadurch verlängert, daß man das erhaltene Oxyd erst durch Wasserstoffgas reduciren muß. Schneller kommt man zum Ziele, wenn man das Kobaltoxyd mit einer gewogenen Menge geschmolzenen sauren phosphorsauren Natrons zusammenschmelzt, wobei aller überschüssige Sauerstoff, den das Oxyd beim Glühen aufgenommen hat, fortgeht. Das Gewicht der beiden zusammengeschmolzenen Körper, das des phosphorsauren Natrons abgezogen, ist unmittelbar das Gewicht des Kobaltoxydes. Man hat jedoch hierbei zu beobachten:

1) Die Zusammensetzung darf nur in einem Glasgefäße geschehen, welches am bequemsten die Form wie Fig. 7 Taf. I hat. Sehr gut kann man hierzu den untersten abgeschnittenen Theil eines Probirglases benutzen. Man setzt dieses Glas senkrecht in einen Platintiegel, dessen Boden mit gut ausgeglühtem Sand überstreut ist, um zu verhindern, daß das Glas an den Tiegel festschmilzt. Ein Glasgefäße ist darum erforderlich, weil Platin von der schmelzenden Masse angegriffen wird, und Porcellantiegel gewöhnlich springen.

2) Das hierzu nöthige saure phosphorsaure Natron erhält man durch Schmelzen eines kochsalzfreien phosphorsauren Natronammoniaks, und dasselbe muß so lange in einem bedeckten Platintiegel ausgeglüht werden, bis es nichts mehr am Gewichte verliert, welches der Fall

ist, sobald keine Gasentwicklung mehr bemerkt wird. Dasselbe muß in einer wohlzuverschließenden Flasche verwahrt werden. Will man es anwenden, so wiegt man davon ungefähr das Fünffache der Quantität des Kobaltoxydes ab, welche zur weiteren Untersuchung bestimmt ist, bringt es in den Apparat, und erhitzt diesen, um jede Spur von hygroskopischer Feuchtigkeit zu vertreiben, allein nicht so stark, daß das phosphorsaure Natron schmilzt. Hierauf tarirt man den Apparat genau, fügt das vorher abgewogene Kobaltoxyd hinzu, und erhitzt den Apparat gradweis so lange, bis alle Gasentwicklung aufgehört hat. Es trifft zuweilen, daß einige Gasblasen fest am Glase hängen bleiben, und sich selbst bei der stärksten Hitze, die man vermittelt einer Berzelius'schen Spirituslampe hervorbringen kann, sich nicht von demselben trennen. Die Operation kann jedoch als beendet angesehen werden, sobald man nicht mehr die Entwicklung neuer Gasblasen bemerkt. Man erhält, bei Beobachtung der angegebenen Vorsichtsmaßregeln, auf diese Weise ein zuverlässigeres Resultat, als bei der Reduction mit Wasserstoffgas, da es bei letzterer leicht geschieht, daß ein kleiner Theil des Oxyds nicht reducirt wird.

Setzt man diese Methode, das Kobaltoxyd zu bestimmen, in Verbindung mit der erst beschriebenen, daselbe vom Eisenoxyd, der Arsenik- und arsenigen Säure zu trennen, so braucht man kaum mehr als den vierten Theil von der Zeit, welche hingeht, wenn man die Arseniksäure mit Schwefelwasserstoffgas fällt, das Eisenoxyd vermittelt bernsteinsäuren Ammoniaks trennt, das Kobaltoxyd durch Schwefelammonium niederschlägt, und das zuletzt erhaltene Kobaltoxyd durch Wasserstoffgas reducirt. Zugleich ist es klar, daß man bei diesem längeren Proceß viel mehr einigem Verlust ausgesetzt ist, als wenn man den weit kürzeren anwendet.

IX. *Ueber die einfachen und doppelten Cyanmetalle; von Carl Rammelsberg in Berlin.*

Die zahlreiche Klasse derjenigen Doppelverbindungen, welche durch die Vereinigung zweier einfachen Haloïdsalze eines und desselben Salzbildners entstehen können, ist in neuerer Zeit von ausgezeichneten Chemikern untersucht worden. So hat Polydore Boullay die Doppeljodüre, P. A. von Bonsdorff die Doppelchlore und Bromüre beschrieben, und auch in Betreff der Fluormetalle haben wir ähnliche Verhältnisse durch Berzelius's wichtige Abhandlung über die Flußspathsäure kennen gelernt.

Wenn das Cyan in allen Beziehungen mit den genannten einfachen Salzbildnern die größte Analogie verrieth, und sich dies namentlich in seinen Salzen ausdrückt, so schließt es sich ihnen dadurch noch enger an, daß diese Salze sich ebenfalls unter einander verbinden können, und Doppelsalze liefern, in denen die Bestandtheile nicht selten durch eine weit stärkere Affinität zusammengehalten werden, als in den einfachen Cyanüren. Von allen diesen Doppelsalzen haben indess diejenigen, welche die Cyanüre des Eisens liefern fast ausschließlich die Aufmerksamkeit auf sich gezogen, und da sie zum Theil von technischer Wichtigkeit sind, zahlreiche Untersuchungen von vielen Chemikern, wie von Ittner, L. Gmelin, Porret, Thomson, Robiquet, Döbereiner, insbesondere aber von Berzelius veranlaßt; ihre Eigenschaften und ihre Zusammensetzung sind deswegen so genau bekannt, daß darüber kein Zweifel mehr obwaltet. Dies gilt jedoch keinesweges von allen übrigen Doppelcyanüren, deren Zahl nicht unbeträchtlich ist, und es sind vorzugsweise ältere Ar-

beiten, welche dieses Feld der Untersuchungen betreffen. v. Ittner hat zuerst gezeigt, daß die Cyanüre des Goldes, Silbers, Platins und Kupfers sich mit dem Cyankalium zu krystallisirbaren Doppelsalzen verbinden können; L. Gmelin hat beim Palladium, Quecksilber, Zink, Mangan und Kobalt, Wöhler beim Nickel, und Booth beim Iridium dasselbe Verhältniß nachgewiesen. Da indess eine nähere Kenntniß der Eigenschaften vieler dieser Salze, so wie die ihrer chemischen Zusammensetzung, welche bisher vermist wurde, nicht ohne Interesse zu seyn schien, so habe ich mich bemüht, diese Punkte, namentlich den zuletztgenannten, durch einige Untersuchungen festzustellen.

In einer früheren Abhandlung ¹⁾ habe ich das *Cyancadmium* und dessen Verbindungen mit anderen Cyanüren, insbesondere mit Cyankalium, beschrieben, und ferner gezeigt, daß dieß letztere, so wie die Doppelsalze des *Cyankaliums* mit *Cyanzink*, *Cyannickel*, *Cyansilber* und *Cyanquecksilber*, sämmtlich nach der allgemeinen Formel $KCy + xCy$ zusammengesetzt sind, worin x eins der genannten Metalle bedeutet. Dem über diese Salze Angeführten habe ich noch einiges hinzuzufügen.

Natriumzinkcyanür wird auf gleiche Art, wie das Kaliumsalz, vermittelst Cyannatrium dargestellt. Dieses Letztere war durch Sättigen der reinen Cyanwasserstoffsäure mit Kalkerde, und Zerlegung des entstandenen Cyancalcium durch kohlen-saures Natron erhalten worden. Die Auflösung des gebildeten Zink-Doppelcyanürs liefert erst nach starker Concentration Krystalle in der Gestalt glänzendweißer Blättchen, deren genauere Form sich nicht erkennen liefs. Die Eigenschaften dieses Salzes sind im Allgemeinen die des Kaliumzinkcyanürs; nur ist es viel leichter löslich in Wasser, und enthält dasselbe im gebundenen Zustande, verliert es jedoch, wie

es

1) Diese Annalen, Bd. XXXVIII S. 364.

es scheint vollständig, bei einer Temperatur von 200° C. Der Gewichtsverlust betrug in zwei Versuchen 21,709 und 23,88 Proc. Die Analyse des entwässerten Salzes geschah auf die beim Kaliumzinkcyanür angeführte Art.

I. 0,458 Grm. gaben 0,2194 Zinkoxyd = 0,17584 Zink, und 0,21 schwefelsaures Natron = 0,068478 Natrium.

II. 0,51 lieferten 0,475 schwefelsaures Zinkoxyd = 0,190695 Zink, und 0,26 schwefelsaures Natron = 0,08478 Natrium.

Wir haben folglich in 100 Theilen:

	Beobachtet.		Berechnet.	
	I.	II.		
Zink	38,393	37,391	38,650	= 2 At.
Natrium	14,951	14,624	13,938	= 1 -
Cyan			47,422	= 6 -
			<hr/> 100	

oder eine Verbindung von 2 At. Cyanzink und 1 At. Cyannatrium, womit im krystallisirten Salze 5 At. Wasser verbunden zu seyn scheinen, welche alsdann 21,227 Proc. ausmachen müßten. Der Mangel an Uebereinstimmung zwischen dem gefundenen und berechneten Resultate liegt ohne Zweifel in einer kleinen Menge kohlen-sauren Natrons, die dem untersuchten Salze stets beige-mengt war.

Bariumzinkcyanür fällt als ein, in Wasser sehr schwerlösliches, weißes Pulver nieder, wenn man die Auflösung des Kaliumsalzes mit essigsauerm Baryt versetzt. Die Analyse zeigte, daß das Salz wasserfrei ist, und ergab einen Gehalt an Kalium von 0,485 Proc. Die Quantitäten des Zinks und Baryums erlaubten nur eine Annäherung an die Formel $BaCy + 2ZnCy$.

In Betreff des *Bleizinkcyanürs*, welches vermittelt essigsaueren Bleioxyds wie das vorige dargestellt wurde, und demselben ganz ähnlich ist, will ich nur bemerken,

dafs es kein Alkali in seiner Zusammensetzung enthält. Im Uebrigen dürften die analytischen Resultate für beide Salze keinen gröfseren Werth haben, als die für die entsprechenden des Cadmiums, da sie ebenfalls beim Auswaschen zersetzt zu werden scheinen.

Das zu allen diesen Versuchen angewandte *Cyanzink* ist, der Untersuchung zufolge, wasserfrei, und enthält 55,758 Proc. Zink, entsprechend der Formel ZnCy .

Kaliumnickelcyanür. A. a. O. beschrieb ich ein Salz, entsprechend der Formel $2(\text{KCy} + \text{NiCy}) + \text{H}$. Später habe ich gefunden, dafs unter gewissen Umständen aus der Auflösung das Salz mit einem doppelt so grofsen Wassergehalt anschiefst; denn es gab in diesem Fall in zwei Versuchen 6,543 Proc. und 6,615 Proc. Wasser, was 1 At. Wasser ($=6,892$ Proc.) gegen 1 At. des wasserfreien Salzes ausmacht. Das letztere gab 32,822 Proc. Kalium und 24,792 Proc. Nickel, woraus die Identität mit dem früher beschriebenen Salze hervorgeht. Die Krystalle besitzen eine mehr in das Braune ziehende Farbe, während die des weniger Wasser enthaltenden Salzes mehr orangefarbig erscheinen. Vielleicht gehören auch jene dem von Wöhler ¹⁾ zuerst beschriebenen Salze an, obwohl derselbe darin nur 5 Proc. Krystallwasser gefunden hat.

Natriumnickelcyanür. Auch diefs ist schon von Wöhler untersucht worden, welcher es durch Zerlegung der Calciumverbindung mittelst kohlsauren Natrons darstellte. Ich habe mich der bei dem Natriumzinkcyanür angeführten Methode bedient. Es bildet gelbrothe, langsäulen- und nadelförmige Krystalle, und verliert (schon unter 150°C.) 20,731 Proc. Wasser, während der Rest 1 Atom eines jeden Cyanürs enthält. Dieser Wassergehalt nähert sich 3 Atomen ($=20,354$ Proc.); Wöhler dagegen hat 22 Proc. gefunden, was

1) Berzelius Lehrbuch, Bd. IV S. 466.

er bei der von ihm supponirten Zusammensetzung für das wasserfreie Salz zu 5 At. berechnet.

Cyannickel. Wenn man essigsaures Nickeloxyd mit Cyanwasserstoffsäure vermischt, so erfolgt bekanntlich ein hellgrüner Niederschlag, welcher nach dem Trocknen eine dunkelgrüne spröde Masse liefert, und neben dem Cyannickel noch Wasser enthält, welches chemisch gebunden ist, da es unter 100° C. gar nicht, vollständig erst zwischen 180° und 200° abgegeben wird, während das wasserfreie Salz mit gelbbrauner Farbe übrig bleibt. Die Quantität des Wassers fand ich in drei Versuchen zu 18,688; 18,972; 19,414 Proc. Da das entwässerte Salz, welches bei der Analyse 53,645 Proc. Nickel lieferte, sich als Ni Cy erwies, so scheint dies Wasser $1\frac{1}{2}$ At. zu betragen, indem es in diesem Fall 19,43 Proc. hätten seyn müssen.

K o b a l t.

Cyankobalt. Eine dem Oxyde (Co) entsprechende Verbindung läßt sich, wie Wöhler zuerst gezeigt hat, am reinsten auf die beim Cyanzink und Cyannickel angeführte Art darstellen. Getrocknet ist es ein zimtbraunes Pulver, welches bei einer Temperatur über 100° C., unter Verlust einer ansehnlichen Wassermenge, eine lebhaft blaue Farbe annimmt. Stellt man den Versuch beim Ausschluss der Luft, in einer kleinen Retorte, an, so kann man die Temperatur bis fast 300° erhöhen, ohne daß eine Zersetzung des Cyankobalts einträte. Beim Zutritt der Luft hingegen entzündet es sich leicht, schon bei 250° , und verglimmt mit vielem Glanz, eine poröse, schwarze Masse (Kohlenstoffkobalt) hinterlassend. Einem Versuche zufolge beträgt der Gewichtsverlust, bei 280° , 32,281 Proc. Da nun das wasserfreie Salz 1 At. Metall gegen 2 At. Cyan enthält (in sofern es bei der Analyse 33,983 bis 34,214 Proc. Kobalt lieferte), so kann man im wasserhaltigen 3 Atome

Wasser annehmen, welche sich zu 32,56 Proc. berechnen würden, um so mehr, als die gefundene Menge des Kobalts etwas niedriger als die berechnete (35,608 Proc.) ist, und daraus zu folgen scheint, daß das Salz noch eine kleine Quantität Wasser bei der angegebenen Temperatur zurückgehalten habe.

Die Darstellung einer dem Superoxyd (Co) entsprechend zusammengesetzten Verbindung gelang auf directem Wege nicht, obwohl dieselbe in dem von L. Gmelin entdeckten *Kaliumkobaltcyanid* enthalten ist. Wenn man nämlich das oben beschriebene Cyankobalt mit Cyanwasserstoffsäure übergießt, und sodann mit Kali neutralisirt, so löst sich ersteres mit großer Leichtigkeit auf; dampft man die gelbliche Lösung ein, so schießt das Doppelcyanür nach dem Erkalten an. L. Gmelin hat gezeigt ¹⁾, daß die Umwandlung des angewandten Cyankobalts von einer Wasserstoffgasentwicklung begleitet ist. Das Kaliumkobaltcyanid krystallisirt, nach der Untersuchung des Hrn. Profess. Mitscherlich, in der Form des rothen Kaliumeisencyanids, mit dem es in den Zusammensetzungsverhältnissen übereinstimmt. Da diese letzteren schon von dem Entdecker untersucht worden sind, so dürfte es fast überflüssig erscheinen, sie von Neuem zu erörtern. Ich begnüge mich deshalb, hier nur die Resultate einer Analyse mit den von Gmelin gefundenen und den berechneten Zahlen zusammenzustellen, woraus sich die genügendste Uebereinstimmung ergibt:

		Gmelin.	Rechnung.	
Kobalt	17,888	17,19	17,624	= 2 At.
Kalium	35,313	35,23	35,102	= 3 -
Cyan			47,274	= 12 -
			<hr/>	
			100	

woraus die Formel $3\text{KCy} + \text{CoCy}^3$ folgt.

Ich will hier noch erwähnen, daß der Kobaltgehalt

1) Dessen Handbuch, Bd. I S. 1206.

auf die Art bestimmt wurde, dafs das mit Schwefelsäure eingekochte Salz in Wasser gelöst und mit Ammoniumsulfhydrat gefällt, das Schwefelkobalt alsdann in Königswasser gelöst, mit Schwefelsäure versetzt und im Platintiegel bis zum schwachen Glühen erhitzt wurde. Aus dem Gewicht des schwefelsauren Kobaltoxyds ergab sich die Menge des Kobalts.

M a n g a n .

Das dem Oxydul entsprechende Cyanür liefs sich nicht in einem zur Untersuchung geeigneten Zustande darstellen, da der graugrüne Niederschlag, welcher beim Vermischen eines aufgelösten Manganoxydulsalzes mit Cyankalium niederfällt, sich bei Berührung mit der Luft augenblicklich braun färbt; ein Verhalten, welches eine geringe Verwandtschaft des Mangans zum Cyan anzudeuten scheint.

Kaliummangancyanid. Wenn man bei der Fällung des eben erwähnten Mangancyanürs einen grofsen Ueberschufs von Cyankalium anwendet, so wird ein gewisser Antheil des entstandenen Niederschlags von letzterem wieder aufgelöst; ein anderer bleibt aber zurück, wie grofs auch immer die Menge des Cyankaliums seyn mag. Ich bediente mich zur Darstellung des Doppelcyanürs gewöhnlich des essigsauren Manganoxyduls, dessen concentrirte Auflösung mit einer ansehnlichen Menge Cyanwasserstoffsäure vermischt, und sodann mit Kali neutralisirt wurde. Die so erhaltene Flüssigkeit erscheint nach dem Filtriren farblos oder schwach gelblich; dampft man sie aber sehr gelinde ein, so tritt sehr bald ein Zeitpunkt ein, in welchem sie plötzlich eine dunkelrothbraune Farbe annimmt, während sich eine schwarzbraune Substanz ausscheidet, die sich in jeder Hinsicht wie Manganoxydhydrat verhält. Diese Erscheinung findet, wie ich mich überzeugt habe, immer statt, das Verdampfen der Flüssigkeit mag beim Zutritt oder Ausschlufs der Luft

geschehen. Wird letztere nach hinlänglicher Concentration filtrirt, so krystallisirt beim Erkalten ein Doppelcyanür heraus, welches, in Folge der sogleich anzuführenden Analysen, ein dem Manganoxyde entsprechendes Mangancyanid enthält. Es läßt sich nun wohl annehmen, daß die Flüssigkeit, so lange sie ungefärbt ist, Mangancyanür in Verbindung mit Cyankalium enthält; daß sich dasselbe jedoch beim Abdampfen unter Mitwirkung des Wassers so zerlegt, daß Mangancyanid (Mn Cy^3) und Manganoxyd entstehen, während zugleich Wasserstoffgas frei wird. Es würde mithin hier ein ähnlicher Vorgang wie beim Auflösen des Kobaltcyanids (Co Cy) in Cyankalium anzunehmen seyn, wo das erstere in Co Cy^3 verwandelt wird, und zwar, wie L. Gmelin fand, unter Entwicklung von Wasserstoffgas. Diefß wird um so wahrscheinlicher, als wir in dem Mangandoppelcyanür das vollständigste Analogon jenes Kobaltsalzes und zugleich des rothen Kaliumeisencyanids finden, sowohl was die Zusammensetzung, als auch die Krystallform betrifft.

Die Krystalle sind von braunrother Farbe, in der Regel aber sehr klein; leicht in Wasser löslich. Die Auflösung wird von Säuren zersetzt und Cyanwasserstoffsäure frei gemacht. Alkalien scheinen keine Wirkung auszuüben. Ammoniumsulfhydrat schlägt nur langsam und schwierig einen Theil des Mangans nieder, was jedoch sogleich und in reichlichem Maasse stattfindet, sobald man die Auflösung zuvor mit einer Säure vermischt und zum Kochen erhitzt hat. In den Auflösungen von Metallsalzen bewirkt auch dieses Doppelcyanür Niederschläge, welche meist eigenthümlich gefärbt sind. So werden z. B. Kupferoxydsalze grau, Bleisalze braun, Manganoxydulsalze röthlichgelb (vielleicht ein Cyanür-Cyanid), Eisenoxydulsalze lebhaft blau, Eisenoxydsalze dagegen nicht gefällt. In salpetersaurem Silberoxyd erfolgt ein gelbbrauner Niederschlag, welcher, bei einem

Ueberschuß des Silbersalzes und auf Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, eine zinnoberrothe Farbe annimmt, die jedoch schon beim Auswaschen in's Braune übergeht. In höherer Temperatur zersetzt sich das Kaliummangancyanid sehr bald; es schwärzt sich, entwickelt gewöhnlich eine kleine Menge Cyanwasserstoffsäure, und hinterläßt nach dem Glühen einen braunrothen alkalischen Rückstand.

Die Analyse des Salzes geschah auf folgende Art: 0,602 Grm. wurden einer Temperatur von 200° ausgesetzt; sie verloren indess dadurch nichts an Gewicht. Sie wurden nun im Platintiegel mit Schwefelsäure übergossen, und, nachdem die erste heftige Einwirkung vorüber war, erhitzt, und zwar so lange, bis der Ueberschuß der hinzugesetzten Säure wieder fortgeraucht war. Die trockne Masse wurde in Wasser gelöst und eine hinreichende Menge Ammoniumsulfhydrat hinzugefügt. Das niedergefallene Schwefelmangan lieferte, nachdem es in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, kochend mit kohlensaurem Kali gefällt, und der Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen geglüht worden, 0,145 Manganoxydul, welches 0,10548 oder 17,522 Proc. Mangan entspricht. Die vom Schwefelmangan abfiltrirte Flüssigkeit gab, nach dem Abdampfen, Glühen des Rückstandes und Entfernung des Säureüberschusses mittelst kohlensauren Ammoniaks, 0,472 schwefelsaures Kali, worin 0,25519 Kali = 0,211939 Kalium enthalten sind, welche 35,205 Proc. vom Salze ausmachen.

Bei einer zweiten Analyse wurden aus 0,647 Grm. des Salzes 0,293 wasserfreies schwefelsaures Manganoxydul erhalten, in sofern hier das Schwefelmangan in schwefelsaures Manganoxydul verwandelt und letzteres im Platintiegel bis zum Glühen erhitzt wurde. Die angeführte Menge enthält 0,1379 Manganoxydul oder 0,107 Mangan, entsprechend 16,537 Proc. Das, wie zuvor bestimmte schwefelsaure Kali wog 0,514, worin 0,2779 Kali oder

0,230798 Kalium, d. h. 35,672 Proc. vom Salze enthalten sind.

Wir stellen hier die Resultate beider Analysen einer daraus abgeleiteten theoretischen Zusammensetzung des Salzes gegenüber:

	Versuch.		Rechnung.	
	I.	II.		
Mangan	17,522	16,557	16,705	= 2 At.
Kalium	35,205	35,672	35,492	= 3 -
Cyan			47,803	= 12 -
			<hr/> 100.	

Hieraus ergibt sich, in Uebereinstimmung mit dem entsprechenden Eisen- und Kobaltsalze, die Formel: $3KCy + MnCy^3$.

Kupfer.

Nächst dem Eisen scheint kein Metall in Betreff seiner Verbindungen mit Cyan und den daraus hervorgehenden Doppelcyanüren so mannigfache Producte zu liefern als das Kupfer. Wie bei jenem finden wir auch hier ein Cyanür, ein Cyanid und ein Cyanür-Cyanid, freilich nicht von entsprechender Zusammensetzung, obwohl der merkwürdige Umstand eintritt, daß die beiden erstgenannten sowohl beim Eisen, als auch beim Kupfer ziemlich feste Verbindungen sind, während das Cyanid beim Eisen gar nicht, beim Kupfer nur sehr vorübergehend in fester Form zu existiren scheint.

Kupfercyanür. Unter den verschiedenen Methoden, welche man zu seiner Darstellung vorgeschlagen hat, scheint mir diejenige die vorzüglichste zu seyn, nach welcher man Kupferchlorid (durch Auflösen von Kupfer in Chlorwasserstoffsäure, welcher etwas Salpetersäure hinzugefügt wird, dargestellt) in einem bedeckten Tiegel so lange schmilzt, bis es sich in Chlorür verwandelt hat, diess in concentrirter Chlorwasserstoffsäure auflöst,

die Auflösung mit Wasser verdünnt, und dann mit einem Ueberschuß von reiner Kalilösung versetzt. Es wird dadurch orangefarbiges Kupferoxydulhydrat niedergeschlagen, welches man abfiltrirt, etwas auswäscht, und sodann mit Cyanwasserstoffsäure übergießt, wodurch es sich augenblicklich unter Wärmeentwicklung in weißes Kupfercyanür verwandelt..

Die Eigenschaften dieser Verbindung sind im Allgemeinen bekannt; ich will deshalb nur anführen, daß sie wasserfrei ist, und auch, zufolge der Analyse, eine Zusammensetzung aus gleichen Atomen Kupfer und Cyan ergeben hat.

Kupfercyanid. Wenn man die Auflösung eines Kupferoxydsalzes, z. B. des neutralen essigsauren Kupferoxyds, mit Cyanwasserstoffsäure oder mit Cyankalium vermischt, so entsteht ein reichlicher gelber Niederschlag, welcher ohne Zweifel Kupfercyanid ist. Denselben Körper erhält man durch Schütteln von frisch gefälltem Kupferoxydulhydrat mit Cyanwasserstoffsäure. Aber schon nach einigen Minuten verändert er unter der Flüssigkeit seine Farbe, wird hellgrün und krystallinisch, indem sich zugleich eine ansehnliche Menge Cyangas aus der Flüssigkeit entwickelt. Dieses Verhalten der Kupfersalze ist schon von Scheele, v. Ittner, Vauquelin, Wöhler und L. Gmelin beobachtet worden, und der Letztere, dem wir die genauesten Untersuchungen in dieser Beziehung verdanken, vermuthete schon ¹⁾, die neue Verbindung müsse ein Gemisch von blausaurem Kupferoxyd und blausaurem Kupferoxydul seyn. Allein sie ist in der That eine feste Verbindung von Cyanür und Cyanid, wie schon ihre krystallinische Form andeutet, verbunden mit einer ziemlich bedeutenden Menge Wasser.

Die Krystalle sind sehr klein; mit der Lupe erkennt man eine prismatische Form; sie sind durchsichtig und starkglänzend. Werden sie bis 100° C. erhitzt, so ver-

1) Dessen Handbuch, I S. 1263.

lieren sie Cyangas und Wasser, und verwandeln sich schon bei dieser Temperatur, mit Beibehalt ihrer Form, in reines Kupfercyanür. Chlorwasserstoffsäure entfärbt sie, entwickelt Cyanwasserstoffsäure und löst sie in der Wärme vollkommen auf. Aus dieser Auflösung fällt kaustisches Kali ein Gemenge von Kupferoxydul und Oxyd. Salpetersäure wirkt ähnlich, aber sie verwandelt natürlich sämmtliches Kupfer in Oxyd. Ammoniak löst einen Theil der Verbindung auf, färbt sich blau, ertheilt aber auch dem Ungelösten diese Farbe. Auch reines Kali, wenn es mit dem Salze geschüttelt wird, nimmt diese Farbe an; kocht man die filtrirte Flüssigkeit, so entfärbt sie sich, während schwarzes Kupferoxyd niederfällt.

Um die Zusammensetzung auszumitteln, bestimmte ich zunächst die Menge des Kupfercyanürs, welche das Salz beim Erhitzen bis 100° liefert.

I. 0,663 Grm., in einem Platintiegel anhaltend einer Temperatur von 100° ausgesetzt, hinterließen 0,468, welche beim Erhitzen bis 200° nichts verloren.

II. 0,718 Grm. gaben, auf gleiche Art behandelt, einen Rückstand von 0,505.

Dem zufolge bestehen 100 Th. der Verbindung aus:

	nach I.	nach II.
Kupfercyanür	70,588	70,334
Cyan und Wasser	29,412	29,666
	100.	100.

Dafs die rückständige Substanz in der That reines Kupfercyanür ist, davon habe ich mich durch die quantitative Bestimmung ihres Kupfergehalts überzeugt.

Es blieb nun noch übrig, die relativen Mengen des Cyans und Wassers zu bestimmen. Zu dem Ende wurden 2,818 Grm. des Salzes in eine kleine Glasretorte gebracht, und diese in kochendes Wasser gestellt. Mit der Retorte war ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr

verbunden, und mit diesem ein anderes dreifach gekrümmtes, welches in ein Gefäß mit Quecksilber tauchte, doch so, daß seine Mündung sich über der Oberfläche des Quecksilbers befand, und das sich entwickelnde Cyangas in einer graduirten Glocke gesammelt werden konnte. Die Menge desselben betrug bei 15° C. und 760 Millim. Barometerstand 78 Kubikcentimeter, welche bei 0° 73,846 C. C. betragen, und 0,1744795 Grm. wiegen. Die Menge des Wassers wurde nicht direct bestimmt.

In einem zweiten Versuche lieferten 1,67 Grm. der Verbindung 46 C. C. Cyangas bei 15°,5 C. und einem Barometerstande von 759,2 Millim., welche = 43,473 C. C. bei 0° und 760 Millim. Druck sind, und 0,1027156 Grm. wiegen.

Nehmen wir nun das Mittel aus den beiden zuvor für das Gesamtgewicht des Cyans und Wassers gefundenen Zahlenwerthen, und ziehen davon die Menge des Cyans ab, so ergibt sich die des Wassers aus dem Verlust.

Es wären demnach in 100 Th. des Salzes:

	nach Versuch	
	I.	II.
Kupfercyanür	70,461	70,461
Cyan	6,191	6,150
Wasser	23,348	23,389
	<hr/> 100	<hr/> 100

oder:

Kupfer	49,731	49,731
Cyan	26,921	26,880
Wasser	23,348	23,389
	<hr/> 100.	<hr/> 100.

Diese Zahlen stimmen mit der Annahme, daß in der untersuchten Verbindung 3 At. Kupfer, 4 At. Cyan

und 5 At. Wasser seyen; denn sie müßte in diesem Fall in 100 Th. enthalten:

Kupfer	49,272	= 3 At.
Cyan	27,386	= 4 -
Wasser	23,342	= 5 -
<hr/>		100.

Also haben wir hier eine Verbindung von 1 At. Kupfercyanür, 1 At. Kupfercyanid und 5 At. Wasser, entsprechend der Formel $\text{CuCy} + \text{CuCy} + 5\text{H}$.

Kaliumkupfercyanür. L. Gmelin hat zuerst darge-
gethan, daß nur das Cyanür des Kupfers fähig ist, sich
mit anderen Cyanmetallen zu verbinden, in sofern das
Cyanürcyanid, wenn es mit einer Auflösung von Cyan-
kalium übergossen wird, unter lebhafter Cyangasentwick-
lung zu Cyanür reducirt wird.

Er hat ferner zwei verschiedene Verbindungen des
letzteren mit Cyankalium beschrieben, ein in *gelben Pris-*
men und ein in *farblosen Rhomboëdern* krystallisiren-
des Salz, ohne jedoch ihre Zusammensetzung untersucht
zu haben. Ich habe bei meinen oft wiederholten Ver-
suchen über diesen Gegenstand ebenfalls zwei sehr wohl
charakterisirte und deutlich verschiedene Salze erhalten,
beide jedoch farblos ¹⁾, und habe gefunden, daß die
Flüssigkeit, aus welcher das eine angeschossen war, stets
auch das andere enthielt.

Zur Darstellung dieser Salze bediente ich mich meh-
rerer Methoden mit gleichem Erfolge.

a) Kupfercyanür, auf die oben angeführte Art dar-
gestellt, wurde in Cyankalium aufgelöst. b) Kupfercya-
nürcyanid wurde eben so behandelt. c) Eine Auflösung
von neutralem essigsauren Kupferoxyd wurde so lange
mit Cyankalium vermischt, bis der anfangs entstandene
Niederschlag sich unter Cyanentwicklung wieder aufge-

1) Vielleicht rührte die gelbe Farbe des einen Salzes bei Gme-
lin von unvollkommner Reinheit her.

löst hatte, wobei die Flüssigkeit gewöhnlich eine purpurrothe Farbe annahm, die sich jedoch beim Zusatz von mehr Cyankalium und beim Erwärmen in Gelb verwandelte.

Dampft man die nach einer dieser drei Methoden erhaltene Auflösung ein, so liefert sie zuerst farblose prismatische, oft nadelförmig verlängerte Krystalle (*A*), und bei fernerem Abdampfen ein Salz in farblosen Rhomboëdern (*B*).

A. Die prismatischen Krystalle sind oft nach zwei Seitenflächen so stark ausgedehnt, daß sie blattartig dünn und durchsichtig wie ein Glimmerblatt erscheinen. Nur bei sehr vorsichtiger und langsamer Abkühlung habe ich sie gleichförmiger ausgebildet erhalten. Sie sind in Wasser schwerlöslich, und erleiden dadurch eine Zersetzung, welche sich durch augenblickliches Undurchsichtigwerden der klaren Krystalle zu erkennen giebt. Wendet man zu diesem Versuche nur *kaltes* Wasser an, so scheidet sich ein weißes Pulver ab, welches, nach hinreichendem Ausfüßen, als reines Kupfercyanür erscheint, ohne eine Spur Alkali zu enthalten. Die Flüssigkeit liefert beim Verdampfen einen Theil des Salzes im unzersetzten Zustande, später krystallisirt indeß das folgende Salz (*B*) heraus. Diese Erscheinung beruht darauf, daß jenes in einer Auflösung des letzteren ohne Zersetzung löslich ist.

Das Doppelcyanür ist wasserfrei; zur Erforschung der relativen Gewichtsmengen seiner Bestandtheile verfuhr ich folgendermaßen:

I. 0,968 Grm. wurden im Platintiegel mit Schwefelsäure übergossen, und so lange erhitzt, bis die freie Säure verflüchtigt war. Der Rückstand, in Wasser gelöst, wurde durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zersetzt, das gefällte Schwefelkupfer abfiltrirt, in Salpetersäure aufgelöst und die kochende Lösung mit Aetzkali niedergeschlagen. Das erhaltene Kupferoxyd

wog nach dem Glühen 0,5. Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit wurde abgedampft, und das darin enthaltene schwefelsaure Kali auf die gewöhnliche Art in neutrales Salz verwandelt; es wog 0,58. Nun enthalten 0,5 Kupferoxyd 0,399 Kupfer = 41,232 Proc., und 0,58 schwefelsaures Kali 0,313588 Kali oder 0,26043 Kalium = 26,904 Proc.

II. 1,218 Grm. des Salzes gaben in einem zweiten Versuche 0,602 Kupferoxyd, worin 0,4805 Kupfer = 39,433 Proc.; 0,688 schwefelsaures Kali, worin 0,3716 Kali oder 0,3086 Kalium = 25,338 Proc.

III. 1,228 Grm. lieferten 0,635 Kupferoxyd, entsprechend 0,50689 Kupfer = 41,278 Proc.; ferner 0,705 schwefelsaures Kali, worin 0,380 Kali oder 0,31566 Kalium = 25,705 Proc.

IV. Von 1,2 Grm. wurden 0,605 Kupferoxyd = 0,4829 Kupfer, und 0,7 schwefelsaures Kali erhalten, worin 0,3784 Kali = 0,3143 Kalium; diese Zahlen entsprechen 40,245 Proc. Kupfer und 26,193 Proc. Kalium in dem Salze.

Die Resultate dieser vier Analysen sind demnach:

	I.	II.	III.	IV.
Kupfer	41,232	39,433	41,278	40,245 Proc.
Kalium	26,904	25,338	25,705	26,193 -

Wenn man nun in dem untersuchten Salze 2 At. Kupfer und 1 At. Kalium gegen 4 At. Cyan annimmt, so erfordert die Rechnung in 100 Th. des Salzes:

Kupfer	40,769	= 2 At.
Kalium	25,239	= 1 -
Cyan	33,992	= 4 -
	<hr/> 100.	

Man sieht, daß hier 1 At. Cyankalium mit 1 At. Kupfercyanür (CuCy) verbunden ist.

Beim Erhitzen schmilzt das Salz zu einer farblosen

Flüssigkeit, aus welcher sich das Kupfer im äusserst fein vertheilten Zustande ausscheidet, weshalb sie beim Hindurchsehen eine bläuliche Farbe annimmt.

Die wässrige Auflösung wird von den stärkeren Säuren augenblicklich zerlegt, indem Cyanwasserstoffsäure entwickelt und Kupfercyanür mit rein weisser Farbe gefällt wird. Die Alkalien haben keine merkliche Wirkung. Schwefelwasserstoffgas schlägt, selbst nach längerem Hindurchleiten, nur sehr wenig Kupfer nieder. Die wässrige Auflösung giebt mit essigsauerm Bleioxyd einen weissen, mit schwefelsauerm Eisenoxydul einen weissen, bald gelb und an der Oberfläche hellgrün werdenden, und mit salpetersauerm Silberoxyd anfangs ebenfalls einen weissen Niederschlag, welcher durch mehr hinzugefügtes Silbersalz blaugrau wird, und auf Zusatz von Salpetersäure unter schwacher Cyanentwicklung eine gelblichweisse Farbe annimmt. Kupfersalze schlagen hellgrünes Cyanür-Cyanid nieder.

B. Das andere Doppelcyanür, welches stets nach dem vorigen, und im Allgemeinen in grösserer Quantität anschiefst, bildet, nachdem man es durch Umkrystallisiren gereinigt hat, farblose, oft $\frac{1}{2}$ " grosse Rhomboëder, welche in Wasser leicht auflöslich sind und an der Luft sich nicht verändern. Es unterscheidet sich, was die Zusammensetzung betrifft, von dem vorigen Salze dadurch, dass es 3 At. Cyankalium mit 1 At. Kupfercyanür verbunden enthält, wie die Analysen beweisen, welche in derselben Art wie die oben mitgetheilten ausgeführt wurden. Das Salz enthält gleichfalls kein Wasser.

I. 2,08 Grm. gaben 0,578 Kupferoxyd, worin 0,46139 Kupfer, ferner 1,89 schwefelsaures Kali, worin 1,02186 Kali oder 0,848654 Kalium enthalten sind.

II. Von 1,66 Grm. des Salzes wurden 0,462 Kupferoxyd = 0,36879 Kupfer, und 1,596 schwefelsaures Kali = 0,8629 Kali = 0,716638 Kalium erhalten.

III. 1,742 Grm. lieferten 0,494 Kupferoxyd = 0,3943

Kupfer, und 1,599 schwefelsaures Kali = 0,8637 Kali
= 0,71732 Kalium.

Dem zufolge enthalten 100 Th. des Salzes:

	I.	II.	III.
Kupfer	22,182	22,216	22,636
Kalium	40,800	41,286	41,178

Diese Zahlen verhalten sich aber wie die Gewichte von 2 At. Kupfer gegen 3 At. Kalium. Berechnet man danach die Zusammensetzung des Salzes, so erhält man:

Kupfer	22,100	= 2 At.
Kalium	41,045	= 3 -
Cyan	36,855	= 8 -
	<hr/> 100	

woraus die schon oben angedeutete Zusammensetzung und die Formel $3KCy + CuCy$ folgt.

Was die übrigen Eigenschaften dieses Salzes betrifft, so sind es im Allgemeinen die des vorigen, insbesondere stimmt das Verhalten in der Hitze und gegen Säuren ganz mit dem darüber Angeführten überein. Nur schlägt es einige Metallsalze unter anderen Erscheinungen nieder. Mit Blei-, Zink- und Mangansalzen giebt es weisse Niederschläge; schwefelsaures Eisenoxydul fällt es gelb; der Niederschlag wird an der Luft schnell grünlich; aus Eisenoxydsalzen fällt ein Gemenge von Kupfercyanür und Eisenoxyd unter Cyanwasserstoffentwicklung; salpetersaures Silber bewirkt eine bläulichweisse, bald grau werdende, im Ueberschufs des Doppelcyanürs lösliche Fällung; Nickelsalze fallen bläulichgrün.

Wenn man zu einer concentrirten Auflösung dieses Salzes Kupfercyanür hinzusetzt, so wird es mit grosser Leichtigkeit aufgenommen; beim Erkalten schiefst alsdann das zuvor beschriebene Doppelcyanür an, und es ist dieß die beste Methode, um letzteres vollkommen rein zu erhalten, besonders wenn man einen geringen Ueberschufs von Kupfercyanür anwendet. Auf diesem

Um-

Umstand beruht auch eine Erscheinung beim Auflösen des Salzes *A* in Wasser, in sofern *kalt*es Wasser eine Zerlegung und Abscheidung von Kupfercyanür zur Folge hat, worauf beim Erhitzen bis zum Kochen eine vollständige Auflösung stattfindet.

Es bleibt nur noch übrig zu untersuchen, ob die beiden von L. Gmelin beschriebenen Salze mit den hier erwähnten identisch sind. Dieser Chemiker erhielt durch Auflösen von Kupfercyanür in Cyankalium zuerst das *gelbe*, sodann das *weiße* Doppelcyanür (Handbuch, Bd. I S. 1268); letzteres außerdem bei Anwendung des grünen Kupfercyanür-Cyanids, nach Methoden also, deren ich mich gleichfalls und sehr häufig zur Darstellung der beschriebenen Salze bediente. Nachdem ich meine Versuche über diese letzteren schon beendet hatte, wurde ich durch Hrn. Prof. Mitscherlich in den Stand gesetzt, einen directen Vergleich in dieser Beziehung anzustellen, da Derselbe eine kleine Quantität des einen von L. Gmelin dargestellten Salzes besitzt. Dasselbe ist zwar farblos, allein seine Form ist die des Salzes *A*, und es zeigt auch, in Wasser gebracht, ganz dieselben Erscheinungen wie jenes, so daß an seiner Identität mit dem von mir beschriebenen wohl nicht zu zweifeln ist. Es ist dies auch unstreitig das von Gmelin erwähnte *gelbe* Salz, dessen Färbung gewiß unwesentlich war, da alle übrigen Eigenschaften, namentlich das Verhalten in der Hitze gegen Säuren und Alkalien, Schwefelwasserstoffgas etc. sehr gut stimmen. Nur die Reactionen gegen einige Metallsalze differiren etwas, indem Gmelin z. B. in Bleisalzen einen hellgrünen, in Silbersalzen einen schwarzbraunen Niederschlag erhielt. Allein die Farben dieser Niederschläge scheinen von Nebenumständen so sehr modificirt zu werden, daß sie wohl keinen Zweifel über die angenommene Identität beider Salze erregen können.

Das zweite von Gmelin beschriebene Doppelcyan-
Poggendorff's Annal. Bd. XXXII.

nür stimmt in gleicher Art mit dem Salze *B* überein, obgleich ich ersteres nicht gesehen habe, insbesondere was die Krystallform und die wichtigsten der von ihm angegebenen Eigenschaften betrifft ¹⁾; aber auch hier weichen beide in einigen Reactionen von einander ab, in sofern, nach Gmelin, schwefelsaures Eisenoxydul gar nicht ²⁾, salpetersaures Silberoxyd aber weiß ³⁾ gefällt wird.

Vor einiger Zeit hat Cenedella ⁴⁾ angegeben, daß er durch Rothglühen von getrocknetem Blut mit kohlen-saurem Kali, Kohle und aus dem Destillationsrückstande des essigsauren Kupferoxyds ein Cyankupferkalium erhalten habe. Es sollen blaßrothe Prismen seyn, welche an der Luft feucht werden und sich zersetzen, 21 Proc. Wasser enthalten, und nach der Analyse vermit-telt Schwefel und durch Erhitzen (?) aus 1 At. Kupfer-cyanür, 1 At. Cyankalium und 1 At. Wasser bestehen sollen, was indess ganz und gar nicht aus den von Cenedella angegebenen procentischen Zahlen hervorgeht, da diese vielmehr die Formel $KCy + CuCy + 3H$ liefern würden.

Die näheren Angaben lassen keinen Zweifel, daß der Verfasser wirklich ein Kupfer-Doppelcyanür gehabt habe, wahrscheinlich aber in einem sehr unreinen Zustande, wie dies namentlich aus seinem Verhalten gegen Säuren und seiner alkalischen Reaction hervorgeht. Eine richtige Deutung der beobachteten Thatsachen scheint indess dieser Arbeit Cenedella's zu mangeln, welche auch von Berzelius eine Beurtheilung erhalten hat. (S. dessen Jahresbericht, No. XV S. 176.)

1) Gmelin's Handbuch, Bd. I S. 1269.

2) Ibid. S. 1279.

3) Ibid. S. 1372.

4) *Giorn. di Farm.* 1833, 38; und *Pharm. Centralblatt*, 1834, S. 289.

Endlich haben wir auch einige Angaben von Fr. und Edw. Rodgers ¹⁾, das Kaliumkupfercyanür betreffend, erhalten. Sie fanden, daß Kupferoxydhydrat (nicht Oxydulhydrat, wie in der Uebersetzung wohl irrig steht, da es aus dem schwefelsauren Salze durch Kali gefällt seyn soll) mit Cyankalium und Cyanwasserstoffsäure digerirt, eine rothe oder farblose, neutrale Auflösung liefert, welche sie indeß nur mit einigen Substanzen geprüft, nicht aber krystallisirt haben.

Quecksilber.

Kaliumquecksilbercyanid. Die Zusammensetzung dieses Salzes habe ich schon früher angegeben, und füge hier nur noch Einiges, seine sonstigen Eigenschaften betreffend, hinzu. Erbitzt man seine Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure, so entweicht Cyanwasserstoffsäure, und auf Zusatz von Kali erfolgt ein gelber Niederschlag von Quecksilberoxyd; es werden in diesem Fall beide Cyanmetalle zersetzt; wendet man dagegen Salpetersäure an, so entwickelt sich zwar Cyanwasserstoffsäure in Menge, aber die Flüssigkeit wird von Kali nicht gefällt, da das Cyanquecksilber von Sauerstoffsäuren nicht angegriffen wird. Alkalien haben keine Wirkung auf das Doppelcyanür. Eisenoxysalze fällt es gelbbraun; der Niederschlag wird an der Luft grün; Zink-, Blei- und Silbersalze weiß; aus Kupfersalzen wird, wie es scheint, reines Kupfercyanid gefällt, da der gelbe Niederschlag unter Cyanentwicklung sich in hellgrünes Cyanür-Cyanid verwandelt.

Chromsaures Kali-Quecksilbercyanid. Unter den eigenthümlichen Verbindungen des Quecksilbercyanids mit Sauerstoffsalzen ist diese schon ziemlich lange bekannt. Man erhält sie, wie auch ihre Entdecker, Caillet und Podevin, angeben, leicht durch Abdampfung der vermischten Auflösungen beider einfachen Salze. Da

1) *Phil. Mag.* 1834, Febr. p. 91; u. *Pharm. Centralbl.* 1834 S. 639;

die Zusammensetzung dieses Salzes noch nicht ermittelt zu seyn scheint, so habe ich es in dieser Beziehung näher untersucht. Beim Erhitzen verliert es kein Wasser. 2,337 Grm. wurden in Wasser aufgelöst und salpetersaurer Baryt hinzugefügt; der gefällte chromsaure Baryt wurde abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet, er wog, nach gelindem Glühen, 1,015, entsprechend 0,41125 Chromsäure. Nachdem der Barytüberschuss durch Schwefelsäure wieder entfernt war, wurde das Quecksilber durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen. Das Schwefelquecksilber wog im scharf getrockneten Zustande 1,385, worin 1,1950 Quecksilber enthalten sind. Die Flüssigkeit wurde eingedampft, und das darin befindliche Kali als neutrales schwefelsaures Salz bestimmt, dessen Menge 0,747 betrug, und 0,403879 Kali entspricht.

Das Resultat dieser Analyse, verglichen mit der berechneten Zusammensetzung des Salzes, ist für 100 Th. desselben:

	Versuch.	Rechnung.	
Chromsäure	17,597	17,929	= 2 At.
Kali	17,281	16,228	= 2 -
Quecksilber	51,136	52,230	= 3 -
Cyan	13,986	13,613	= 6 -
	100.	100.	

Es enthält also 2 At. chromsaures Kali gegen 3 At. Quecksilbercyanid. ($3\text{HyCy} + 2\text{KCr.}$)

G o l d.

Nach Scheele entsteht in einer Auflösung von Goldchlorid durch Cyankalium oder Cyancalcium ein *wet-fer* Niederschlag von *Cyngold*, welcher, nach Proust's Erfahrung, beim Erhitzen sich gelb färbt, in höherer Temperatur Wasser und gasförmige Producte, unter Zu-

rücklassung von kohlehaltigem Golde, liefert ¹⁾). Nach Anderen ist das gefällte Cyangold blafsgelb; so hat neuerlich Figuier die Darstellung und die Eigenschaften des Cyangoldes beschrieben ²⁾). In Betreff der ersteren erinnert er an die von Ittner gemachte Erfahrung, daß sich die Verbindung in einem Ueberschusse von Cyankalium auflöse, daher man diesen vermeiden müsse. Er beschreibt sie als ein hellgelbes Pulver, welches selbst von starken Säuren fast gar nicht angegriffen wird, und schon vor dem Glühen sein Cyan abgiebt.

Ich verschaffte mir eine concentrirte, möglichst neutrale Auflösung von Goldchlorid, und vermischte sie mit der von Cyankalium. Es entstand indess kein Niederschlag, selbst bei einem großen Ueberschusse des Goldsalzes, wohl aber verschwand die gelbe Farbe desselben. Aus der durch Abrauchen concentrirten farblosen Flüssigkeit krystallisirte beim Erkalten das *Kaliumgoldcyanid* in farblosen, wohl ausgebildeten Krystallen, den Angaben Ittner's entgegen, nach welchem die Flüssigkeit gefärbt bleibt und ein Doppelcyanür in hellgelben Prismen liefert.

I. Als 1,035 Grm. der lufttrocknen Krystalle in einem Platintiegel bis 100° C. erhitzt wurden, verloren sie 0,04 oder 3,864 Proc. an Gewicht; als darauf die Temperatur bis zu 200° erhöht wurde, vermehrte sich dieser Verlust nicht.

II. 0,885 Grm. des Salzes, nachdem es noch einmal umkrystallisirt war, wurden wie zuvor behandelt; sie verloren unter denselben Umständen 0,03 oder 3,39 Procent.

Um den Gehalt an Gold und Kalium zu erfahren, wurde nun das entwässerte Salz angewandt.

1) Gmelin's Handbuch, Bd. I S. 1388.

2) Journ. de Pharm. 1836, p. 329, und Pharm. Centralblatt, 1836, S. 575.

I. 0,995 Grm. wurden in einem kleinen Porcellan-tiegel über der Lampe mit doppeltem Luftzuge möglichst stark erhitzt. Sie schmolzen sehr schnell zu einem braunen Liquidum, aus welchem sich Gold absonderte; nach dem Erkalten wurde die Masse mit Wasser behandelt, und das ausgeschiedene Gold auf ein Filtrum gebracht. Die Flüssigkeit enthielt aber noch eine ansehnliche Menge des Doppelcyanürs; sie war gelb gefärbt und verbreitete einen starken Geruch nach Cyanwasserstoffsäure. Sie wurde durch Abdampfen zur Trockne gebracht, der gelbe Rückstand mit Königswasser eingetrocknet, und die gelbgrüne Masse in einem Strom von trockenem Wasserstoffgas erhitzt. Nach erfolgter Reduction wurde das Gold durch Wasser vom Chlorkalium getrennt. Es wog nebst dem früher erhaltenen 0,555, während die Flüssigkeit 0,23 Chlorkalium lieferte.

II. 0,855 Grm. des Salzes wurden unmittelbar in Chlorgas erhitzt; in der Kälte schien keine Einwirkung stattzufinden; als aber die Kugel, worin sich das Salz befand, sehr gelinde erhitzt wurde, färbte es sich sogleich dunkel, schmolz unter Aufwallen zu einer braunschwarzen Masse, während der Geruch des Chlorecyans sich bemerklich machte. Die Reduction in Wasserstoffgas geschah wie vorher. Auf diese Art lieferte das Salz 0,492 Gold und 0,186 Chlorkalium.

0,23 Chlorkalium enthalten aber 0,1208 Kalium, 0,186 dieses Salzes 0,0977 des letzteren; folglich enthalten 100 Theile des trocknen Salzes:

	I.	II.
Gold	55,779	57,544
Kalium	12,143	11,428

Dafs die erste Analyse nicht den Grad von Genauigkeit besitzen kann, wie die zweite, ist bei dem angegebenen Verfahren unzweifelhaft; das Resultat der letzteren

stimmt sehr gut mit folgender berechneten Zusammensetzung:

Gold	57,874	=2 At.
Kalium	11,405	=1 -
Cyan	30,721	=8 -
	<hr/> 100	

wonach das Salz eine Verbindung von 1 At. Goldeyanid mit 1 At. Cyankalium, $\text{KCy} + \text{AuCy}^3$, ist. Der Wassergehalt des krystallisirten kommt $1\frac{1}{2}$ At. nahe, welche 3,77 Proc. erfordern würden.

Die Krystalle fatesciren an der Luft sehr schnell. In der Hitze schmelzen sie, indem Gold und Cyangas ausgeschieden werden, obwohl eine vollkommene Zersetzung auf diesem Wege sehr schwer zu erreichen seyn dürfte. Säuren verursachen in der Auflösung des Salzes keine Fällung, jedoch wird Cyanwasserstoffsäure frei, und die Flüssigkeit färbt sich gelb. Diefs Verhalten steht mit der Angabe Ittner's im Widerspruch, wonach durch Säuren Goldeyanid niedergeschlagen werden soll. Dagegen bewirkt Quecksilberchlorid eine gelbe Fällung von *Cyngold*, welches, nach dem Trocknen an der Luft erhitzt, unter Cyanentwicklung lange vor dem Glühen verglimmt, und metallisches Gold zurückläßt, dessen Menge, einem Versuche zufolge, welcher indeß nur mit 0,1 Grm. angestellt wurde, 76,19 Proc. vom lufttrocknen Salze betrug. Figuier hat in dem von ihm beschriebenen Goldeyanid, welches mit jenem identisch zu seyn scheint, 75 Proc. Gold gefunden. Beide Zahlen stimmen indeß nicht genau mit der berechneten Zusammensetzung eines Goldeyanids (AuCy^3), in welchem 71,53 Gold und 28,47 Cyan enthalten seyn müssen.

Platin.

Platincyanür. Döbereiner hat vor Kurzem ¹⁾ gezeigt, daß man das Platincyanür erhält, wenn man das Doppelcyanür mit einer Quecksilberoxydul-Auflösung vermischt, und den blauen Niederschlag, welcher eine Verbindung von Quecksilberplatincyanür mit dem Quecksilbersalze zu seyn scheint, mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Es bleibt dann weißes Quecksilberplatincyanür, welches, beim Erhitzen in einem verschlossenen Gefäße, Platincyanür hinterläßt. Ich habe es auf diese Art in Form eines grünlichgelben Pulvers erhalten. Nach Döbereiner entspricht es dem Platinoxidul, ist also Pt Cy.

Kaliumplatincyanür. Diefs Salz ist schon von L. Gmelin genauer untersucht worden, welcher auch seine Zusammensetzung vorläufig so bestimmte, daß es 1 At. des erwähnten Platincyanürs, 1 At. Cyankalium und 3 At. Wasser enthalten sollte ²⁾. Nur in dieser Beziehung habe ich es untersucht, und kann Gmelin's Angabe dadurch vollkommen bestätigen. Es wurde durch Glühen von Platinschwamm mit Kaliumeisencyanür dargestellt.

0,828 Grm. verloren beim anhaltenden Erhitzen bis 200° 0,115 oder 13,888 Proc. Der Rest wurde in einem Strom von trockenem Chlorgas erbitzt, und hierauf mittelst Wasserstoffgas reducirt. Beim Uebergießen mit Wasser blieben 0,36 metallisches Platin zurück, während die Flüssigkeit durch Abdampfen und gelindes Glühen des Rückstandes 0,285 Chlorkalium lieferte, worin 0,14972 Kalium enthalten sind.

In 100 Theilen des wasserfreien Salzes sind nun enthalten:

1) Diese Annalen, Bd. XXXVII S. 545.

2) Dessen Handbuch, Bd. I S. 1456, und Berzelius Lehrbuch, Bd. IV S. 671.

	Versuch.	Bechnung.	
Platin	50,490	51,757	= 1 At.
Kalium	20,998	20,557	= 1 -
Cyan		27,686	= 4 -

100.

Danach berechnet, machen 3 At. Wasser 12,402 Proc. aus; der Versuch gab etwas mehr, da das Salz noch etwas Feuchtigkeit enthielt, die nicht gut durch Liegenlassen an der Luft ganz vollständig entfernt werden konnte, in sofern das Doppelcyanür zum Verwittern sehr geneigt ist.

Palladium.

Wenn man eine neutrale Auflösung von Palladiumchlorür mit Cyanquecksilber vermischt, und das gefällte und ausgewaschene Palladiumcyanür in Cyankalium auflöst, so erhält man nach dem Verdampfen ein *Kalium-palladiumcyanür* in farblosen durchsichtigen Blättchen, welche sich an der Luft nicht verändern.

I. 0,895 Grm. der Krystalle, längere Zeit einer Temperatur von 200° C. ausgesetzt, verloren 0,055 oder 6,145 Proc.

II. 1,223 Grm. verloren auf gleiche Art 0,071 oder 6,132 Proc.

I. 0,792 des entwässerten Salzes wurden eine Zeit lang beim Zutritt der Luft geschmolzen, die erkaltete Masse mit Schwefelsäure übergossen, erhitzt und die freie Säure wieder verjagt, alsdann in Wasser gelöst und das Palladium durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen. Da der Niederschlag sich an der Luft nicht veränderte, so wurde er so lange getrocknet, bis er nichts mehr an Gewicht verlor, und aus ihm, bei der Annahme, daß er Pd sey, das Palladium berechnet. Er wog 0,38, und enthält so 0,29184 Palladium oder 36,848 Proc. des wasserfreien Salzes. Das Kali wurde aus der

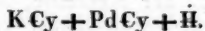
vom Schwefelpalladium abfiltrirten Flüssigkeit auf die gewöhnliche Art als schwefelsaures Salz bestimmt, dessen Menge 0,55 betrug, worin 0,29736 Kali oder 0,22626 Kalium, d. h. 28,568 Proc. enthalten sind.

II. 1,148 Grm. gaben, ohne dafs sie jedoch vor dem Behandeln mit Schwefelsäure durch Glühen theilweise zersetzt worden wären, 0,4072 Palladium = 35,47 Proc. und 0,3089 Kalium oder 26,91 Proc.

Die Resultate beider Analysen führen zu folgender berechneten Zusammensetzung:

	Versuch.		Rechnung,	
	I.	II.		
Palladium	36,848	35,47	36,676	= 1 At.
Kalium	28,568	26,91	26,984	= 1 -
Cyan			36,341	= 4 -
			<hr/>	
			100.	

Wenn die Menge des Wassers im krystallisirten Salze 1 Atom beträgt (= 5,83 Proc.), so ist die Formel für dasselbe in Folge dieser Versuche:



Mehrmals erhielt ich indess nicht dieß Salz, sondern ein anderes in prismatischen Krystallen, welche sich schon dadurch sehr kenntlich machen, dafs sie in sehr kurzer Zeit ihre Durchsichtigkeit verlieren und an der Oberfläche verwittern. Die nachstehenden Versuche zeigen, dafs diese Krystalle sich von den zuvor beschriebenen nur dadurch unterscheiden, dafs sie 3 At. Wasser enthalten. Ich konnte wegen Mangel an Material nicht die Umstände ermitteln, unter denen sich beide vorzugsweise bilden.

I. 1,588 Grm. der noch etwas feuchten Krystalle verloren bei 150° C. 0,295 oder 18,576 Proc.

II. 1,118 Grm. verloren eben so 0,191 oder 16,71 Procent.

0,927 des entwässerten Salzes lieferten auf die oben

angeführte Art 0,475 Schwefelpalladium, worin 0,3648 Palladium oder 39,352 Proc.

Das schwefelsaure Kali wog, 0,573 = 0,3098 Kali = 0,25729 oder 27,371 Proc. Kalium.

Diese Zahl nähert sich der oben mitgetheilten; nur der Palladiumgehalt fällt etwas zu hoch aus. Das Wasser müßte unter der angenommenen Voraussetzung 15,6 Proc. betragen; dafs eine gröfsere Menge gefunden wurde, rührt von der Schwierigkeit her, das Salz zu trocknen, ohne dafs es schon auf der ganzen Oberfläche verwittert wäre.

I r i d i u m.

Cyaniridiumkalium ist ganz neuerlich von Booth entdeckt und von Wöhler beschrieben worden ¹⁾. Ich habe es auf die dort angegebene Weise dargestellt, und mit denselben Eigenschaften erhalten. Als ich die relativen Mengen des Iridiums und Kaliums zu bestimmen versuchte, stiefs ich auf grofse Schwierigkeiten, welche in der starken Verwandtschaft des Cyans zum Iridium begründet zu seyn scheinen, da diese Verbindung der Einwirkung der stärksten Reagentien mit seltener Hartnäckigkeit widersteht.

Anfangs versuchte ich das Salz durch Erhitzen in einem Strom von getrocknetem Chlorwasserstoffgas in eine Chlorverbindung zu verwandeln, welche durch Wasserstoffgas sehr leicht hätte reducirt werden können. Diefs glückte jedoch nur sehr unvollkommen; das Salz erwärmte sich zwar schon von selbst in dem Gase, und nahm später eine graugrüne Farbe an; allein als er nach sehr lange fortgesetztem Darüberleiten des Chlorwasserstoffs in Wasserstoffgas erhitzt wurde, entband sich eine grofse Menge Ammoniak, und als die Masse später herausgenommen und mit Wasser übergossen wurde, löste

1) Diese Annalen, Bd. XXXI S. 167.

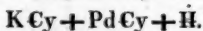
vom Schwefelpalladium abfiltrirten Flüssigkeit auf die gewöhnliche Art als schwefelsaures Salz bestimmt, dessen Menge 0,55 betrug, worin 0,29736 Kali oder 0,22626 Kalium, d. h. 28,568 Proc. enthalten sind.

II. 1,148 Grm. gaben, ohne dafs sie jedoch vor dem Behandeln mit Schwefelsäure durch Glühen theilweise zersetzt worden wären, 0,4072 Palladium = 35,47 Proc. und 0,3089 Kalium oder 26,91 Proc.

Die Resultate beider Analysen führen zu folgender berechneten Zusammensetzung:

	Versuch.		Rechnung,	
	I.	II.		
Palladium	36,848	35,47	36,676	= 1 At.
Kalium	28,568	26,91	26,984	= 1 -
Cyan			36,341	= 4 -
			<hr/> 100.	

Wenn die Menge des Wassers im krystallisirten Salze 1 Atom beträgt (= 5,83 Proc.), so ist die Formel für dasselbe in Folge dieser Versuche:



Mehrmals erhielt ich indess nicht diefs Salz, sondern ein anderes in prismatischen Krystallen, welche sich schon dadurch sehr kenntlich machen, dafs sie in sehr kurzer Zeit ihre Durchsichtigkeit verlieren und an der Oberfläche verwittern. Die nachstehenden Versuche zeigen, dafs diese Krystalle sich von den zuvor beschriebenen nur dadurch unterscheiden, dafs sie 3 At. Wasser enthalten. Ich konnte wegen Mangel an Material nicht die Umstände ermitteln, unter denen sich beide vorzugsweise bilden.

I. 1,588 Grm. der noch etwas feuchten Krystalle verloren bei 150° C. 0,295 oder 18,576 Proc.

II. 1,118 Grm. verloren eben so 0,191 oder 16,71 Procent.

0,927 des entwässerten Salzes lieferten auf die oben

angeführte Art 0,475 Schwefelpalladium, worin 0,3648 Palladium oder 39,352 Proc.

Das schwefelsaure Kali wog, 0,573 = 0,3098 Kali = 0,25729 oder 27,371 Proc. Kalium.

Diese Zahl nähert sich der oben mitgetheilten; nur der Palladiumgehalt fällt etwas zu hoch aus. Das Wasser müßte unter der angenommenen Voraussetzung 15,6 Proc. betragen; dafs eine gröfsere Menge gefunden wurde, rührt von der Schwierigkeit her, das Salz zu trocknen, ohne dafs es schon auf der ganzen Oberfläche verwittert wäre.

I r i d i u m.

Cyaniridiumkalium ist ganz neuerlich von Booth entdeckt und von Wöhler beschrieben worden ¹⁾. Ich habe es auf die dort angegebene Weise dargestellt, und mit denselben Eigenschaften erhalten. Als ich die relativen Mengen des Iridiums und Kaliums zu bestimmen versuchte, stiefs ich auf grofse Schwierigkeiten, welche in der starken Verwandtschaft des Cyans zum Iridium begründet zu seyn scheinen, da diese Verbindung der Einwirkung der stärksten Reagentien mit seltener Hartnäckigkeit widersteht.

Anfangs versuchte ich das Salz durch Erhitzen in einem Strom von getrocknetem Chlorwasserstoffgas in eine Chlorverbindung zu verwandeln, welche durch Wasserstoffgas sehr leicht hätte reducirt werden können. Diefs glückte jedoch nur sehr unvollkommen; das Salz erwärmte sich zwar schon von selbst in dem Gase, und nahm später eine graugrüne Farbe an; allein als er nach sehr lange fortgesetztem Darüberleiten des Chlorwasserstoffs in Wasserstoffgas erhitzt wurde, entband sich eine grofse Menge Ammoniak, und als die Masse später herausgenommen und mit Wasser übergossen wurde, löste

1) Diese Annalen, Bd. XXXI S. 167.

dieses letztere unzersetztes Doppelcyanür auf, und zeigte außerdem einen merklichen Blausäuregeruch.

Statt des Chlorwasserstoffgases versuchte ich später Chlor zur Zersetzung anzuwenden; allein mit dem nämlichen Resultate, selbst unter Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln; ja es war selbst kein besserer Erfolg wahrzunehmen, wenn das Salz zuvor mit Königswasser eingedampft, oder wenn es an der Luft eine Zeit lang erhitzt worden war.

Indefs scheinen die angestellten Versuche zu beweisen, daß das darin enthaltene Cyaniridium dem Oxydul proportional sey (IrCy). Dafür spricht die grüne Färbung im Chlorwasserstoff- wie im Chlorgas, mehr aber noch der Umstand, daß beim Kochen des Salzes mit Chlorwasserstoffsäure oder Königswasser ein grau-grünes Pulver (Iridiumchlorür) sich abscheidet, und eine eben so gefärbte Auflösung entsteht.

Ich will hier die Resultate eines Versuches anführen, bei welchem die Zersetzung ziemlich vollständig erfolgt war, daher sie vielleicht annäherungsweise die richtigen Verhältnisse ausdrücken. Nachdem 1,15 Grm. des gepulverten Salzes (welches wasserfrei ist) mit Chlor und Wasserstoffgas hinreichend lange behandelt werden, wurde das reducirte Iridium durch Wasser von der Salzmasse getrennt, letztere zur Trockne abgeraucht und von Neuem der Einwirkung jener beiden Gase ausgesetzt. Das so erhaltene Chlorkalium, 0,702 an Gewicht, enthielt nur Spuren des Doppelcyanürs, aber eine Quantität Kieselsäure, von der Zersetzung des Glases herrührend, deren Menge leider nicht bestimmt wurde. Das Iridium betrug im Ganzen, nachdem es in gelinder Hitze, um Oxydation zu vermeiden, getrocknet worden war, 0,41 oder 35,652 Proc. In 0,702 Chlorkalium sind 0,37824 Kalium enthalten, mithin 32,890 Proc.

Es scheint, daß das Salz 1 At. Iridiumcyanür gegen 2 At. Cyankalium enthält, es wären dann in 100 Th.:

	Versuch.	Rechnung.	
Iridium	35,652	38,510	=1 At.
Kalium	32,890	30,591	=2 -
Cyan		30,899	=6 -

 100.

Vermischt man die Auflösung des Salzes mit der von salpetersaurem Quecksilberoxydul, so entsteht ein gelblichweißser Niederschlag, welcher beim Glühen in einer kleinen Retorte ein graues Pulver hinterläßt. An der Luft geglüht, wird dasselbe schwarz. Die geringe Menge der Substanz erlaubte nicht zu untersuchen, ob es reines Iridiumcyanür war.

C h r o m.

Fr. und Edw. Rodgers ¹⁾ haben ein *Cyanchrom* dadurch erhalten, daß sie eine Auflösung des sogenannten Chromalauns mit Cyankalium fällten. Der Niederschlag besitzt eine grüne Farbe, und soll, in Salpetersäure gelöst, auf Zusatz einer Silberauflösung, eine Fällung von Cyansilber geben. Ich habe das Cyanchrom auf die angegebene Art sowohl mit dem Kali- als Ammoniak-Alaun darzustellen versucht. Der entstehende Niederschlag besaß das Ansehen des Chromoxydhydrats, und seine Fällung war immer mit Freiwerden von Cyanwasserstoffsäure verbunden. Nach hinlänglichem Auswaschen in Salpetersäure aufgelöst, gab er mit salpetersaurem Silber keine Spur eines Niederschlags. Auch durch starke Säuren wird keine Cyanwasserstoffsäure aus ihm entbunden. Beim Erhitzen verliert er viel Wasser, verglimmt hierauf, wird dunkelgrün und unlöslich in Säuren; und zeigt mithin, daß er nicht Cyanchrom, sondern Chromoxydhydrat sey. In der That ist es bis jetzt noch nicht gelungen, eine directe Verbindung der Art bei denjenigen Oxyden hervorzubringen, welche $\equiv R$

1) Berzelius's Jahresbericht, No. XV S. 185.

sind, z. B. Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxyd, Chromoxyd.

Zum Schlufs sey es mir erlaubt, die Resultate der angeführten Analysen zu einer Classification sämmtlicher Doppelcyanüre zu benutzen. Es ergibt sich aus jenen, dafs das Verhältnifs des Cyans in den beiden einfachen Salzen sehr einfach, entweder wie 1 : 1, oder wie 1 : 2, oder wie 1 : 3 ist.

1) Verhältnifs des Cyans = 1 : 1.

- | | |
|-----------------------|-------------------------------|
| 1) Kaliumeisencyanid | $3K\text{Cy} + Fe\text{Cy}^3$ |
| 2) Kaliumkobaltcyanid | $3K\text{Cy} + Co\text{Cy}^3$ |
| 3) Kaliummangancyanid | $3K\text{Cy} + Mn\text{Cy}^3$ |

-
- | | |
|----------------------------------------------------------|-----------------------------|
| 4) Kaliumzinkcyanür | $K\text{Cy} + Zn\text{Cy}$ |
| 5) Kaliumcadmiumcyanür | $K\text{Cy} + Cd\text{Cy}$ |
| 6) Kaliumnickelcyanür | $K\text{Cy} + Ni\text{Cy}$ |
| (das krystallisirte theils $\frac{1}{2}H$, theils H) | |
| 7) Natriumnickelcyanür | $Na\text{Cy} + Ni\text{Cy}$ |
| (das krystallisirte $5H$) | |
| 8) Kaliumquecksilbercyanid | $K\text{Cy} + Hg\text{Cy}$ |
| 9) Kaliumsilbercyanid | $K\text{Cy} + Ag\text{Cy}$ |
| 10) Kaliumkupfercyanür | $K\text{Cy} + Cu\text{Cy}$ |
| 11) Kaliumplatincyanür | $K\text{Cy} + Pt\text{Cy}$ |
| (das krystallisirte mit $3H$) | |
| 12) Kaliumpalladiumcyanür | $K\text{Cy} + Pd\text{Cy}$ |
| (das krystallisirte theils mit H , theils mit $3H$) | |

II. Verhältnifs des Cyans = 2 : 1.

- | | |
|---------------------------------|------------------------------|
| 1) Kaliumeisencyanür | $2K\text{Cy} + Fe\text{Cy}$ |
| (das krystallisirte mit $3H$) | |
| 2) Natriumeisencyanür | $2Na\text{Cy} + Fe\text{Cy}$ |
| (das krystallisirte mit $12H$) | |

- 3) Natriumzinkcyanür $\text{Na Cy} + 2\text{Zn Cy}$
 (das krystallisirte mit 5H)
 4) Kaliumiridiumcyanür $2\text{K Cy} + \text{Ir Cy}$

III. Verhältniß des Cyans = 3 : 1.

- 1) Kaliumkupfercyanür $3\text{K Cy} + \text{Cu Cy}$
 2) Kaliumgoldcyanür $\text{K Cy} + \text{Au Cy}^3$
 (das krystallisirte mit $1\frac{1}{2}\text{H}$).

Vielleicht ist es hier nicht ganz am unrechten Orte, daran zu erinnern, wie unter den äußeren Charakteren der meisten Doppelcyanüre ihre Farbe häufig nicht diejenige der übrigen Salze des betreffenden Metalles ist; indem hier die gelbe Farbe bei den Salzen des Nickels, Kobalts und Eisens, Farblosigkeit hingegen bei denen des Kupfers, Goldes, Palladiums und Iridiums eintritt. — Ein anderer bemerkenswerther Umstand ist ihr so sehr verschiedenes Verhalten gegen Schwefelwasserstoff; denn während einige durch dieses Gas sehr leicht zersetzt, und die in ihnen enthaltenen Metalle vollkommen als Schwefelmetalle gefällt werden (die Doppelcyanüre des Silbers, Quecksilbers, Kadmiums), so läßt sich aus anderen durch Schwefelwasserstoffgas das Metall entweder gar nicht, oder doch erst nach längerer Zeit und nicht vollständig niederschlagen (hieber vorzüglich die Doppelcyanüre des Eisens, Kupfers, Nickels, Kobalts, Zinks u. a.) ¹⁾).

1) Neuerlich sind von A. Bette (Ann. d. Pharm. Bd. XXII S. 148, und Bd. XXIII S. 115) noch folgende Verbindungen krystallisirt (außer No. 3) dargestellt und zerlegt:

- 1) Natriumeisencyanid $3\text{Na Cy} + \text{Fe Cy}^3 + 2\text{Aq}$
 2) Ammoniumeisencyanid $3\text{NH}^4\text{Cy} + \text{Fe Cy}^3 + 6\text{Aq}$
 3) Magniumeisencyanid $3\text{Mg Cy} + \text{Fe Cy}^3 + 18\text{Aq}?$
 4) Calciumeisencyanid $3\text{Ca Cy} + \text{Fe Cy}^3 + 10\text{Aq}$
 5) Kalium-Bariumeisencyanid
 $= (3\text{K Cy} + \text{Fe Cy}^3) + 2(3\text{Ba Cy} + \text{Fe Cy}^3) + 6\text{Aq}$
 6) Magniumeisencyanür $2\text{Mg Cy} + \text{Fe Cy} + 10\text{Aq}$
 7) Strontiumeisencyanür $2\text{Sr Cy} + \text{Fe Cy} + 15\text{Aq}$

Die Cyanide bilden schön rothe Krystalle (nur No. 3 krystallisirt nicht), und entstehen aus den entsprechenden Chlorüren durch Behandlung mit Chlor. No. 5, analog aus dem Mosander'schen Cyanürsalz (Ann. Bd. XXV S. 391) gebildet, gehört einer neuen Klasse von Doppelcyaniden an. P.

X. *Darstellung reiner schweflichter Säure;*
von Richard Felix Marchand.

Berthier's Methode, die schweflichte Säure durch Erhitzen eines Gemenges von Mangansuperoxyd und Schwefelblumen darzustellen, ist unzweckmäfsig, weil man sie stets mit Sauerstoff, Schwefelgas und anderen beim Glühen des Braunsteines, wenn man ihn nicht vorher recht sorgfältig gereinigt hat, stets erscheinend in Unreinigkeiten vermischt erhält. Am allerreinsten ist sie auf trockenem Wege durch Erhitzen eines sehr innigen Gemenges von Schwefelblumen und Kupferoxyd zu erhalten, indem man das Dreifache vom Gewicht des Schwefels an Kupferoxyd anwendet. Man bringt dieses Gemenge in eine enge, unten zugeschmolzene Glasröhre, und packt darüber eine halb so hohe Schicht reines Kupferoxyd, welches man erst bis zum Glühen erhitzt, bevor man das Gemenge erwärmt. Es ist nicht nöthig das Kupferoxyd zu trocknen, da sich kein Schwefelwasserstoffgas bildet, und man das ausgetriebene Wasser durch eine Chlorcalciumröhre, durch welche man das entwickelte Gas leiten kann, leicht entfernt. Zu den meisten Zwecken genügt das Erhitzen von Schwefelsäure mit Kupferspänen, oder, was bei weitem den Vorzug verdient, und auch von der neuen *Pharmacopée française etc.* vorgeschrieben wird, mit Quecksilber, da die Masse hier niemals steigt, was bei dem Kupfer fast stets der Fall ist.

XI. *Ueber eine Reihe organischer Verbindungen, welche Arsenik als Bestandtheil enthalten; vom Dr. G. R. Bunsen in Cassel.*

(Fortsetzung der Abhandlung Ann. Bd. XXXX S. 219.)

Der erste Abschnitt dieser Arbeit beschäftigte sich mit der Untersuchung des Alkarsins, einer Substanz, welche durch die Einfachheit ihrer Zusammensetzung eben so sehr als durch die Eigenthümlichkeiten ihres Verhaltens beachtenswerth, zugleich als erstes Beispiel einer Verbindung dasteht, in der Arsenik die Rolle eines der organischen Bestandtheile übernimmt. Schon damals bot sich die Gelegenheit dar, auf einige Zersetzungsproducte dieser Arsenikverbindung hinzuweisen, welche ein bisher noch nicht betretenes, vielleicht sehr umfassendes Feld für neue Untersuchungen eröffnen dürfte. Unter diesen Producten verdient derjenige Stoff zuerst erwähnt zu werden, welcher aus der directen Einwirkung von Sauerstoff auf Alkarsin hervorgeht, und den ich in Beziehung auf seine Entstehungsart mit dem Namen *Alkargen* belege.

Es wird vielleicht nützlich seyn, wenn die Untersuchung der übrigen hiehergehörigen Verbindungen beendet, und der rationelle Zusammenhang, der unter ihnen obwaltet, ermittelt ist, manche der gewählten Benennungen mit passenderen zu vertauschen, die indessen, einer rationellen Betrachtungsweise vielleicht mehr entsprechend, doch gewiß bald wieder, bei der rasch fortschreitenden Erweiterung unserer Ansichten Werth und Bedeutung verlieren würden.

Zweite Abtheilung.

Vom Alkargen, seiner Darstellung, seinen Eigenschaften
und seiner Zusammensetzung.

Da man bei der Darstellung des Alkargens mit gro-
ssen Quantitäten der Cadet'schen Flüssigkeit zu arbeiten
gezwungen ist, dürfte es nicht unpassend seyn, bevor
ich die dabei befolgte Methode weiter erörtere, Dieje-
nigen, welche sich nach mir mit Untersuchung über die-
sen Gegenstand beschäftigen sollten, auf einige Vorsichts-
mafsregeln aufmerksam zu machen, deren Befolgung auf
das Dringendste bei der Handhabung dieser Stoffe zu
empfehlen ist. Wer auch nur mit kleinen Quantitäten
Alkarsin gearbeitet hat, dem wird es nicht entgangen
seyn, wie nöthig es ist, die Versuche im Freien vor-
zunehmen, indem in einem geschlossenen Raume der Ge-
ruch bald bis zur Unerträglichkeit gesteigert wird, und
mannigfaltige Unbequemlichkeiten zur Folge hat. Vor
Allem aber macht es die grofse Selbstentzündlichkeit des
Alkarsins erforderlich, bei den Versuchen ein Gefäfs mit
Wasser stets zur Hand zu haben. Die geringste Menge
dieser Substanz entzündet sich fast momentan an der
Luft, und bewirkt dabei, mit Theilen des Körpers in
Berührung gebracht, Brandwunden, die äufserst gefähr-
lich sind, indem das Alkarsin noch giftiger wirkt, als
selbst die arsenige Säure, wovon ich mich durch Ver-
suche an Thieren überzeugt habe. Erhitzt sich die Flüs-
sigkeit nur auf der Haut, ohne sich zu entzünden, so
entsteht eine Röthung und leichte Entzündung, die durch
Umschläge von essigsauerm Eisenoxyd leicht zu entfer-
nen sind. Die enorme Entzündlichkeit dieses Stoffes
macht es ohnehin sehr schwierig, gröfsere Mengen des-
selben aus einem Gefäfs in das andere aufzufüllen.
Es ist daher am bequemsten, die über Kalk in einer
doppelt tubulirten Vorlage destillirte Flüssigkeit in die-
ser selbst aufzubewahren.

Um sie vorkommenden Falls in andere Gefäße überzufüllen, habe ich mich einer kleinen Retorte bedient, deren Hals vor der Lampe zu einer langen Spitze ausgezogen und die mit Kohlensäure angefüllt war. Nachdem man dieses Gas zum Theil durch Erwärmen ausgetrieben, und die Spitze durch eine kleine Oeffnung der tubulirten Vorlage in das Alkarsin gesteckt hat, tritt dasselbe in die Retorte ein, und läßt sich dann leicht durch abermaliges Erwärmen des Retorten-Bauches in andere Gefäße überfüllen. Nie darf man versäumen, die Retorte vorher mit Kohlensäure anzufüllen, indem man diese durch die Spitze zwei bis drei Mal durch Erwärmen aus- und eintreten läßt. Versäumt man diese Vorsicht, so findet im Innern des Gefäßes eine Entzündung statt, bei der dieselbe nicht selten zertrümmert und das brennende Alkarsin umhergeschleudert wird. Ich habe mich von der Nothwendigkeit dieser Vorsichtsmafsregeln mehr als einmal zu überzeugen Gelegenheit gehabt, aber auch die Ansicht dabei gewonnen, dafs bei einiger Vorsicht diese Untersuchungen vollkommen gefahrlos sind, und dafs selbst das Einathmen dieser fast unerträglichen arsenikalischen Gerüche, so weit es nicht zu vermeiden, ohne *bleibende* Nachtheile für die Gesundheit ist — ein Grund mehr, diese interessanten Stoffe einer Dunkelkeit zu entziehen, zu der sie eine übertriebene Furcht der Chemiker verurtheilt zu haben scheint.

Bei der Darstellung des Alkargen mufs man besonders darauf bedacht seyn, den Sauerstoff anfangs sehr langsam zutreten zu lassen. Später ist es nicht erforderlich, diese Vorsicht anzuwenden, indem die Oxydation in dem Wasser schwieriger von Statten geht, als der Gehalt an Alkargen in der Flüssigkeit zunimmt. Anfangs scheiden sich sehr schöne Krystalle von Alkargen aus, die man indessen wegen der grofsen Selbstentzündlichkeit des sie umgebenden Alkarsins nicht mechanisch trennen kann. Nach und nach verdickt sich die ganze

Flüssigkeit zu einer weissen körnigen Masse, die einen Stich in's Braune zeigt, der um so tiefer ist, je schneller man die Oxydation bewirkte. Ausser dem Alkargen entsteht bei dieser Oxydation noch ein unerträglich riechender, im Wasser leichtlöslicher ätherartiger Stoff, den ich vorläufig, der Kürze wegen, *Hydrarsin* nennen will, und eine kleine Menge arseniger Säure, deren Bildung indessen fast vollständig vermieden werden kann, wenn man den Sauerstoff möglichst langsam Zutreten läßt. Die erhaltene bräunliche Masse löst sich in allen Verhältnissen, mit Zurücklassung der etwa gebildeten arsenigen Säure, im kalten Wasser auf. Man trennt die Säure durch Filtration, und dampft die Auflösung im Wasserbade so lange ab, bis sie beim Erkalten zu einer festen Masse gesteht. Diese ist vollständig in absolutem Alkohol auflöslich, der beim Erkalten das Alkarsin in Krystallen absetzt, die indessen noch mit einer Quantität Hydrarsin und etwas arseniger Säure verunreinigt sind. Man sammelt sie auf einem kleinen Filter, und wäscht sie einige Male mit kleinen Mengen absoluten Alkohols aus, welcher das Hydrarsin leichter aufnimmt als Alkargen. Das Auswaschwasser vereinigt man mit der anfänglichen Mutterlauge, aus der man, durch eine zweimalige gleiche Behandlung, noch eine beträchtliche Menge unreines Alkargen erhält. Von einem grossen Theile des Hydrarsins kann man die Krystalle durch Auspressen zwischen Löschpapier, oder dadurch befreien, daß man sie wiederholt im Wasser auflöst und im Wasserbade zur Trockenheit abraucht, wobei das beigemengte Hydrarsin mit den Wasserdämpfen grösstentheils entweicht. Um die letzten Anthelle der arsenigen Säure von den Krystallen zu trennen, behandelt man ihre Auflösung mit Eisenoxydhydrat in der Kälte. Die filtrirte Flüssigkeit enthält dann zwar etwas Eisenoxyd in Auflösung; dampft man sie indessen ab, so scheidet sich ein Theil desselben wieder aus, ein anderer Theil bleibt

in der alkoholischen Auflösung, wenn man die Substanz einer wiederholten Krystallisation unterwirft. Diese muß drei bis vier Mal vorgenommen werden, um jede Verunreinigung zu vermeiden. Da das Alkargen aus einer hydrarsinhaltigen Mutterlauge schwer krystallisirt, so habe ich bei einem Theile des für die nachstehende Untersuchung bereiteten Körpers diese Substanz gleich anfangs durch Pressen des oxydirten Alkarsins zwischen mehreren Lagen Filtrirpapier größtentheils entfernt, und dann das erhaltene, fast weißse Alkargen, durch Behandeln mit Eisenoxydhydrat und absolutem Alkohol, vollends auf die angegebene Weise gereinigt. Diese Methode gewährt den Vortheil, daß man dabei Hydrarsin zugleich gewinnen kann, und nicht so sehr von den Dämpfen dieser letzteren Substanz belästigt wird.

Vollkommen reines Alkargen zeigt folgende Eigenschaften: Es bildet spröde, glasglänzende, vollkommen durchsichtige, farblose oder weißse, sehr nett ausgebildete Krystalle. Aus der Lage und Combination der Flächen ergibt sich, daß sie einem trimetrischen Systeme, nach Hausmann, angehören. Sie bilden geschobene vierseitige Säulen mit ungleicher, gegen die Seitenflächen schräg eingesetzter Zuschärfung. Da sie kein besonderes Interesse darbieten, habe ich es für überflüssig gehalten, ihre Grundform zu berechnen. Lage und Größe der Winkel ist folgende (Siehe Taf. I Fig. 8):

$$\begin{array}{ll} a - d = 123^{\circ} 32' & d - f = 97^{\circ} 27' \\ a' - d' = 116 \quad 30 & d - f' = 82 \quad 25 \\ f - a = 85 \quad 23 & a - a' = 119 \quad 52 \\ f' - a' = 94 \quad 45. \end{array}$$

Beachtenswerth ist die große Annäherung des Winkels, welchen die Zuschärfungsflächen mit einander bilden, an 120° , die man bei den anisometrischen Systemen nicht selten antrifft, ohne einen Grund dafür angeben zu können.

Die Krystalle sind *vollkommen* geruchlos, und zei-

gen einen kaum bemerkbaren Geschmack. An trockner Luft sind sie beständig, an feuchter zerfliessen sie; Wasser und sehr verdünnter Alkohol löst sie in allen Verhältnissen auf, absoluter ebenfalls, aber in geringerem Verhältniss, und setzt beim Erkalten oder freiwilligen Verdunsten sehr deutliche und grosse Krystalle wieder ab. Wasserhaltiger Aether löst eine geringe Menge davon auf, die sich beim freiwilligen Verdunsten in feinen schillernden Krystallblättchen wieder aussondert; wasserfreier hingegen nimmt nichts davon auf, sondern fällt sie aus ihrer alkoholischen Auflösung. Sie besitzt eine sehr schwach saure Reaction, und scheint sich mit Basen verbinden zu können. Diese Verbindungen sind indessen so unbeständig, dass man sie nicht in fester Gestalt erhalten kann. Mit Alkalien und alkalischen Erden bildet sie eine gummiartige Masse, ohne Anzeigen von Krystallisation. Mit Eisenoxydhydrat gekocht, entsteht eine braune, eisenoxydhaltige Auflösung, die beim Abdampfen wieder zersetzt wird. Kupferoxydhydrat wird davon in grösserer Menge aufgenommen, und bildet eine blaue Solution, die, im luftleeren Raume verdampft, eine blaue extraktartige Masse hinterlässt. Schon beim Kochen dieser Lösung findet eine Zersetzung statt, indem sich höchst fein zertheiltes Kupferoxyd ausscheidet, das durch Filtriren nicht getrennt werden kann. Mit Säuren vereinigt sich das Alkargen nicht, direct namentlich geht Schwefelsäure keine Verbindung damit ein. Bringt man diese Substanz im wasserfreien oder wasserhaltigen Zustande damit zusammen, und behandelt man die in Wasser aufgelöste Masse mit kohlensaurem Baryt, so krystallisirt das Alkargen, ohne mit Schwefelsäure sich verbunden zu haben, unverändert aus. Salpetersäure, selbst rauchende, und sogar Königswasser bewirkt keine vollständige Oxydation. Verdünnt man die bis zur Zerstörung der Salpetersäure gekochte Auflösung mit Wasser, und leitet man wiederholt einen Strom Schwefelwas-

serstoff hindurch, so bleibt stets eine durch dieses Gas nicht fällbare Arsenikverbindung in Auflösung, deren Arsenikgehalt sich erst beim Glühen zu erkennen giebt. Das Alkargen zeigt also auch in dieser Beziehung ein den organischen Verbindungen analoges Verhalten, welche meistens, wie der Indigo, der Zucker, das Gummi u. s. w., unter dem Einflusse dieser oxydirenden Substanz eigenthümliche Zersetzungsproducte bilden. Dafs solche Producte auch beim Alkargen entstehen, und dafs ihre Untersuchung vielleicht auf interessante Resultate führen dürfte, ist nicht unwahrscheinlich. Leider aber war die mir zu Gebote stehende Menge der Substanz nicht hinreichend, um die Untersuchung auch nach dieser Richtung hin auszudehnen.

Der Stoff läßt sich, ohne eine Veränderung zu erleiden, bis zu 200° C. erhitzen; bei dieser Temperatur schmilzt er zu einem ölartigen Liquidum, das erst bei 90° C. wieder zu einer krystallinisch strahligen Masse gesteht. Während des Schmelzens findet schon eine theilweise Zersetzung statt, die sich durch eine schwache braune Färbung, und durch einen stechenden arsenikalischen Geruch zu erkennen giebt. Bis zu 230° C. und darüber erhitzt, wird die Substanz völlig zersetzt, bräunt sich anfangs, färbt sich immer dunkler, stößt dabei nach Alkarsin riechende Dämpfe aus, und setzt metallisches Arsenik und arsenige Säure ab. Dafs auch hier besondere Zersetzungsproducte entstehen, dürfte wohl kaum zu bezweifeln seyn.

Unter dem Einflusse stark desoxydirend wirkender Substanzen erleidet das Alkargen eine sehr merkwürdige Zersetzung, auf die ich später noch einmal zurückkommen werde, wenn die Zusammensetzung desselben näher betrachtet worden. Bringt man z. B. Zinnchlorür mit einer Auflösung von Alkargen zusammen, so entsteht beim schwachen Erwärmen eine milchige Trübung, die sich bald zu ölartigen Tropfen ansammelt. Diese

Tropfen stossen an der Luft dicke weisse Nebel aus, erhitzen sich dabei, und besitzen den eigenthümlichen Geruch und alle übrigen Eigenschaften des *Alkarsins*. Phosphorige und phosphatische Säuren bringen dieselben Erscheinungen, besonders beim Erhitzen hervor. Man kann diefs Verhalten sehr vortheilhaft benutzen, um die Gegenwart kleiner Mengen von Alkargen zu erkennen, indem man die dasselbe enthaltene Auflösung mit phosphoriger Säure, oder noch besser mit Zinnchlorür kocht, wobei der durchdringende Alkarsingeruch sogleich hervortritt. Schwefelwasserstoff bringt weder für sich noch bei Gegenwart von freier Chlorwasserstoffsäure die geringste Spur einer Fällung von Schwefelarsenik in den Auflösungen des Alkargens hervor. Dagegen entsteht eine milchige Trübung, die sich beim Erwärmen zu ölartigen Tropfen ansammelt. Diese besitzen einen vom Alkarsin durchaus verschiedenen, mehr lauchartigen Geruch. Die nähere Betrachtung dieser Substanz übergehe ich für jetzt. Andere schwächer desoxydirend wirkende Stoffe, z. B. schwefelsaures Eisenoxydul, schweflige Säure, Oxalsäure u. a. m., äusseren diese desoxydirenden Wirkungen nicht.

Eben so zeigt das Alkargen ein in toxikologischer Beziehung sehr merkwürdiges Verhalten. Obgleich es mehr als 78 Procent Arsenik und Sauerstoff in demselben relativen Verhältniss enthält, wie sie in der Arseniksäure vorhanden sind, zeigt es dessen ungeachtet gar keine, oder doch nur höchst unbedeutende giftige Eigenschaften. Frösche, denen kleine Mengen dieser Substanz, selbst bis zu einem Gran, beigebracht waren, blieben mehrere Tage gesund und starben erst längere Zeit darauf. Erwägt man nun, dass die zu dem Versuche benutzten Thiere eine grosse Empfindlichkeit gegen die metallischen Gifte zeigen, dass schon $\frac{1}{10}$ Gran aufgelöster arseniger Säure bei denselben nach weniger als einer Stunde ein Erlöschen der Lebenskraft nach sich zieht,

wobei selbst die Erregbarkeit der Muskeln durch den galvanischen Strom nach zwei Stunden schon verschwindet, so wird man das Alkargen nicht für eine giftige Substanz erklären können. Dieses unerwartete Verhalten steht übrigens in vollkommenem Einklange mit einer allgemeinen, aber weniger beachteten Thatsache, die sich in den pharmakodynamischen Eigenschaften der organischen Stoffe ausspricht, und in der eines der unterscheidenden Merkmale begründet ist, welche diese unter dem Einflusse der Lebenskraft erzeugten Substanzen vor den unorganischen voraus haben. Treten nämlich Stoffe zu unorganischen Verbindungen zusammen, so werden dadurch ihre pharmakodynamischen Eigenschaften nur modificirt, aber nicht aufgehoben; vereinigen sie sich hingegen zu organischen, so gehen diese Eigenschaften verloren. Das Kupfer, das Quecksilber, das Blei, das Baryum verlieren ihre Wirkungen nicht, welches auch die *lösliche* Verbindung seyn möge, in der sie sich befinden. Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff hingegen, die im Strychnin oder Emetin die heftigsten Gifte bilden, erscheinen im Kleber und Eiweiss als vollkommen unschädliche Stoffe. Eine sehr schöne Bestätigung findet diese Thatsache im Alkargen. Arsenik ist darin, gleichsam durch organische Verwandtschaft gebunden, zum unschädlichen Stoffe geworden.

Die Analyse des Alkargens bietet keine Schwierigkeiten dar. Wasserstoff und Sauerstoff lassen sich sehr genau nach der Liebig'schen Methode ermitteln; der Arsenikgehalt hingegen erfordert eine getrennte Bestimmung. Bei dem ersten Versuche wurde eine Substanz benutzt, die drei Mal umkrystallisirt war. Zu dem zweiten, der mit möglichst großer Vorsicht angestellt wurde, diente eine vier Mal umkrystallisirte. In beiden Fällen war dieselbe bei 109° C. in einem entwässerten Luftstrome getrocknet.

No. I.

Menge des angewandten Alkargens	0,4556 Grm.
Erhaltene Kohlensäure	0,2897 -
Erhaltenes Wasser	0,1997 -

No. II.

Menge des angewandten Alkargens	0,9398 -
Erhaltene Kohlensäure	0,5768 -
Erhaltenes Wasser	0,4116 -

Der letztere Versuch war mit besonderer Sorgfalt und mit sehr reinem Alkargen angestellt. Das Arsenik hatte sich zum Theil in Substanz im kälteren Theile des Verbrennungsrohrs sublimirt, zum Theil befand es sich als Arsenikkupfer, hauptsächlich aber als arseniksaures Kupferoxyd darin. Im Chlorcalcium zeigte sich keine Spur davon.

Was die Bestimmung des Arseniks anbelangt, so ist es mir nicht gelungen, dasselbe von der großen Menge Kupferoxyd, mit dem es im Verbrennungsrohre gemengt ist, mit Genauigkeit zu trennen. Die in den Lehrbüchern der analytischen Chemie angegebene Scheidungsmethode durch schwefelwasserstoffsäures Ammoniak ist völlig unbrauchbar, da das Schwefelkupfer, welche Vorsichtsmaßregeln man auch anwenden mag, in diesem Körper nicht ganz unlöslich ist. Durch Eisen läßt sich das Kupfer ebenfalls nicht abscheiden, da auch Arsenik durch diese Substanz reducirt wird. Eine andere Methode, die ich versuchte, gelang ebenfalls nicht vollständig. Mit Cyanwasserstoffsäure nämlich versetzt und in Kali aufgelöst, verliert das Kupferoxyd die Eigenschaft, durch Schwefelwasserstoff gefällt zu werden, indem sich Cyankupferkalium bildet. Die große Menge Cyanwasserstoffsäure indessen, welche bei dieser Scheidung erforderlich ist, so wie die Einwirkung, welche der Schwefelwasserstoff auf die Cyanwasserstoffsäure ausübt, machen diese

Methode unpractisch. Besser gelingt die Scheidung, nach Stromeyer's Vorschlag, durch schwefelwasserstoffsaurer Kali, unter Beobachtung der bekannten Vorsichtsmafsregeln. Indessen gelang es mir auf diesem Wege ebenfalls nicht, eine *genaue* Trennung zu erhalten. Es blieb mir daher nichts weiter übrig, als die Oxydation mit chlorsaurem Kali zu bewirken. Dieser Versuch ist mit Gefahr verbunden, wenn man nicht einen sehr grossen Ueberschufs des Oxydationsmittels, etwa die 60- bis 80fache Menge, dabei anwendet, damit nicht die bei dem Erhitzen des Alkargens freiwerdenden brennbaren Gase in einem solchen Verhältnisse mit dem zugleich entweichenden Sauerstoff gemischt sind, dafs eine Explosion entstehen kann. 0,313 Grm. bei 100° getrocknetes Alkargen wurden auf die angegebene Weise oxydirt, in chlorwasserstoffsäurehaltigem Wasser aufgelöst, und so lange mit Schwefelwasserstoff behandelt, bis beim Stehen an der Luft kein Schwefelarsenik mehr ausgeschieden wurde. Die erhaltene Menge des Niederschlags betrug 0,352 Grm. 0,3188 Grm. dieser Fällung mit rauchender Salpetersäure im Wasserbade oxydirt, lieferten, mit Chlorbaryum gefällt, 1,2687 schwefelsauren Baryt. Nach diesem Resultate beträgt der Arsenikgehalt 50,72 Procent. Da der Versuch mit grosser Sorgfalt ausgeführt war, habe ich ein Wiederholen desselben für überflüssig gehalten.

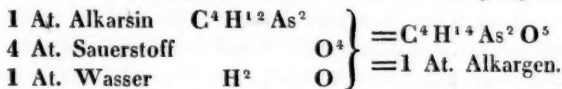
Legt man die zweite Analyse, die mit der grössten Menge Alkargen angestellt wurde, und die mit der ersten sehr gut übereinstimmt, zum Grunde, so ergibt sich folgende procentische Zusammensetzung dieses Stoffes, wenn man den Sauerstoff aus dem Verluste bestimmt:

Kohlenstoff	16,97
Wasserstoff	4,88
Sauerstoff	27,43
Arsenik	50,72
	<hr/> 100,00.

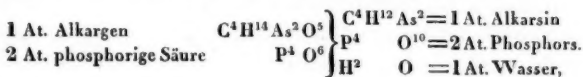
Diesem Resultate entspricht folgende theoretische Zusammensetzung:

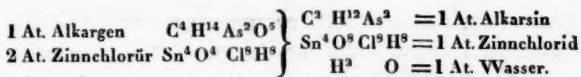
C ⁴	305,6	16,67
H ¹⁴	87,3	4,76
O ⁵	500,0	27,28
As ²	920,0	52,29
	<hr/> 1832,9	<hr/> 100,00.

Das Alkargen enthält daher 2 Atome Wasserstoff und 5 Atome Sauerstoff mehr als das Alkarsin. Diese ersteren 2 Atome sind unstreitig als Wasser in der Verbindung enthalten. Denn obgleich das Alkargen beim Erhitzen, ohne eine Zersetzung zu erleiden, dieses Wasser nicht ausgiebt, so läßt sich doch sein Vorhandenseyn aus der Entstehung, so wie aus der Zersetzung dieser Arsenikverbindung durch Zinnchlorür und phosphorige Säure mit Gewißheit nachweisen. Diese Entstehung aus dem Alkarsin folgt sehr einfach daraus, daß das letztere 4 At. Sauerstoff und 1 At. Wasser aufnimmt, wie sich aus der beistehenden Zusammenstellung ergibt:



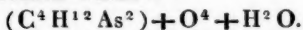
Auf dieselbe Weise wie das Alkargen gebildet wird, zerfällt es auch wieder durch desoxydirende Stoffe in die Substanzen, aus denen es entstand. Aus den nachstehenden Schematen ist diese Zersetzung ersichtlich:





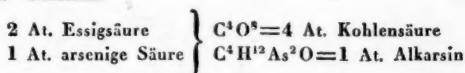
Das Alkargen gehört daher zu den wenigen organischen Stoffen, deren Zusammensetzung sich durch Analyse und Synthese zugleich nachweisen läßt.

Ohne schon jetzt eine bestimmte Ansicht über das Verhältniß zu äufsern, in welchem das Alkargen zum Alkarsin steht, wird man doch unmittelbar durch dieses Verhalten darauf geführt, das erstere als ein Oxydhydrat des letzteren zu betrachten, dem die nachstehende Formel entsprechen würde:



Ich habe schon jetzt Grund zu vermuthen, daß die Verbindung $\text{C}^4 \text{H}^{12} \text{As}^2 + \text{O}^4$ wirklich existirt, und daß sich das Wasseratom durch andere Wasserstoffsäuren ersetzen läßt¹⁾. In diesem Falle würde es nicht unwahrscheinlich seyn, daß auch einfache elektropositive Sub-

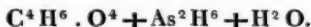
- 1) Berzelius hält es, nach einer brieflichen Mittheilung, für wahrscheinlich, daß das Alkarsin 1 At. Sauerstoff enthält, indem dann die Bildung desselben sehr einfach darauf beruhen würde, daß 1 At. arsenige Säure und 2 At. Essigsäure beim Erhitzen, in 4 Atome Kohlensäure und 1 Atom Alkarsin zerfielen. Nämlich:



Mit dieser Ansicht steht auch das Lichtbrechungsvermögen des Alkarsins nicht im Widerspruche, welches nur 1,762 beträgt, und daher ebenfalls dafür zu sprechen scheint, daß das Alkarsin eine oxydirte Substanz ist. Die einer genauen Arsenikbestimmung entgegenstehenden Schwierigkeiten haben es mir bisher nicht gestattet, diese interessante Frage durch einen directen Versuch zu beantworten. Ich hoffe indessen vermittlest einer organischen Analyse mit arsenikfreiem Nickeloxyd den Arsenikgehalt mit der erforderlichen Genauigkeit ermitteln, und dadurch diese scharfsinnige Conjectur vielleicht realisiren zu können, die das Alkarsin und die große Reihe seiner Zersetzungsproducte zur Acetyltheorie in eine so nahe und einfache Berührung bringt.

stanzen (As^2) sich mit zusammengesetzten (C^4H^{12}) verbinden können, ohne ihre Eigenschaften als Radicale zu verlieren, ähnlich wie unter zusammengesetzten, z. B. die Schwefelsäure, sich mit Aether, Benzin etc. vereinigt, ohne den Charakter einer Säure dadurch einzubüßen.

Zu der Aethertheorie scheint das Alkargen in keiner einfachen Beziehung zu stehen. Im Sinne der Acetyltheorie hingegen erscheint es als ein wasserhaltiger überacetylsaurer Arsenikwasserstoff. Nämlich:



Bei dieser Annahme würde man vier Oxydationsstufen des Acetyls (C^4H^6) annehmen können, und zwar:

$\text{C}^4\text{H}^6 = \bar{\text{Ac}}$ unbekannt.

$\bar{\text{Ac}}$ im Aldehyd und vielleicht im Alkarsin

$\bar{\text{Ac}}$ in der wasserhaltigen Aldehydsäure

$\bar{\text{Ac}}$ in der wasserhaltigen Essigsäure

$\bar{\text{Ac}}$ im Alkargen.

Bevor nicht die Untersuchung der übrigen hieher gehörigen Verbindungen beendet ist, wage ich es noch nicht, eine bestimmte Ansicht über die Zusammensetzung des Alkargens auszusprechen, deren Begründung dem Schlusse dieser Abhandlungen vorbehalten bleiben mag. Im nächsten Abschnitte werde ich eine andere organische Arsenikverbindung beschreiben, die sich unmittelbar an den eben betrachteten Stoff anzuschließen scheint.

XII. *Paton's, Marsh's und Simon's Methoden, Arsenik zu entdecken, nebst Bemerkungen von Berzelius.*

(Aus Berzelius's Jahresbericht, No. 17 p. 175 d. O.)

Um arsenige Säure in thierischen Stoffen zu entdecken, empfiehlt Paton ¹⁾, diese Stoffe zuvörderst durch Galläpfelaufguss aus der Lösung zu fällen, und sodann das Arsenik durch Schwefelwasserstoff niederzuschlagen. Ungewiss ist es, ob diese Methode einen Vorzug habe vor der von Taufflieb ²⁾, bei der die thierischen Stoffe durch eine Lösung von Zinkoxyd in Aetzkali gefällt werden.

Eine andere Methode hat Marsh ³⁾ vorgeschlagen, und diese verdiente alle Aufmerksamkeit, sobald sie noch bei einem sehr kleinen Arsenikgehalt gelingt. Diese Methode beruht auf der Verwandlung des Arseniks in Arsenikwasserstoffgas, welche, nach seinen Versuchen, sehr leicht vor sich gehen soll, wenn man die auf Arsenik verdächtige Masse mit Schwefelsäure sauer macht und ein Stück Zink hineinlegt. Das sich entwickelnde Wasserstoffgas wird dann arsenikhaltig. Er hat hiezu recht passende Apparate erdacht, aber das Gas zur Entdeckung des Arseniks ungeschickt angewandt. Er lässt nämlich das gesammelte Gas durch eine feine Oeffnung ausströmen, zündet es an, und hält entweder über die Flamme eine Glastafel, welche sich dann mit metalli-

1) *Journ. de chim. med. Ser. II T. I p. 524.*

2) *Journ. de Pharm. T. XX p. 392.*

3) *Ed. New phil. Journ. T. XXI p. 229.*

schem Arsenik beschlägt, oder leitet die Flamme in eine an beiden Enden offene Glasröhre, worin sich dann sowohl metallisches Arsenik als arsenige Säure absetzt.

Marsh hat hiebei eine Eigenschaft des Gases übersehen, welche mit weit größerer Sicherheit benutzt werden kann, nämlich die, in der Hitze das Arsenik abzusetzen. Man braucht es nur durch eine Röhre zu leiten, die an einer Stelle glühend gemacht ist; das Arsenikwasserstoffgas zerfällt dann in Arsenik, welches sich etwas weiterhin auf eine kältere Stelle des Glases niederschlägt, und in Wasserstoffgas, das rein davongeht. Auf diese Weise braucht man keinen anderen Apparat als eine gewöhnliche Gasentwicklungsflasche, aus der man das Gas, in dem Maasse als es sich entwickelt, durch eine über einer Weingeistflamme glühend erhaltene Glasröhre leitet. Will man zur größeren Sicherheit eine kleine gewogene Menge von mit Wasserstoff reducirtem Kupfer in die Röhre auf die glühende Stelle legen, so erhält man weißes Arsenikkupfer, und kann so das Arsenik, welches dem Wasserstoffgas folgte, mit der äußersten Genauigkeit wägen.

Ich löste ein Milligramm weißen Arsens in ein wenig verdünnter Schwefelsäure auf, verdünnte die Lösung noch bis zum Volum von sechs Unzen Wasser (setzte Zink hinzu) und leitete das erhaltene Wasserstoffgas über ein Bischen gewogenes, zuvor mit Wasserstoffgas reducirtes und in einer engen Glasröhre glühendes Kupfer. Die Reaction auf Arsenik war ganz deutlich. Der vordere Theil des Kupfers wurde silberweiß, und roch, vor dem Löthrohr erhitzt, stark nach Arsenik. Als ich den Versuch mit einem Centigramm arseniger Säure anstellte, wurden ungefähr zwei Drittel des darin enthaltenen Arsens, verbunden mit Kupfer, erhalten. Hieraus erhellt, daß diese Probe, wenn sie auch nicht zur quantitativen Bestimmung anwendbar ist, doch alle Aufmerksamkeit als

als eine qualitative verdient, und mehr bedarf es nicht in allen gerichtlich-medicinischen Fällen ¹⁾).

- 1) Zur sicheren Anwendung dieser Methode ist übrigens wesentlich erforderlich, worauf auch schon Marsh aufmerksam machte, daß die dabei gebrauchten Stoffe, Zink und Schwefelsäure, gänzlich frei von Arsenik seyen, was namentlich bei der englischen Schwefelsäure häufig nicht der Fall ist. F. Mohr hat bei einer Prüfung dieser Methode (welche völlig zu Gunsten derselben ausfiel. — S. Ann. d. Pharm. Bd. XXIII S. 217) sogar gefunden, daß reine Zinkstücke, die einmal zu dem Versuch gedient haben, nicht wieder angewandt werden können, weil sie sich, in Berührung mit arseniger Säure, auch schon ohne Gegenwart von Salz- oder Schwefelsäure, mit einer Schicht Arsenikzink bekleiden, und dann, selbst mit reiner Salz- oder Schwefelsäure behandelt, arsenikhaltiges Wasserstoffgas liefern.

Die große Empfindlichkeit der Flamme des arsenikhaltigen Wasserstoffs in Ablagerung von metallischem Arsenik auf eine darüber gehaltene glatte Porcellanplatte ist auch von Liebig bestätigt worden (Ann. Pharm. Bd. XXIII S. 223). Derselbe macht bemerklich, daß dabei leicht eine Täuschung stattfinden könne, indem auch Eisen, so wie überhaupt jedes andere schwere Metall, namentlich Antimon, bei Auflösung in Salzsäure ein Wasserstoffgas giebt, dessen Flamme an eine darüber gehaltene Porcellanfläche einen schwarzen Anflug absetzt. Dieser Anflug, welcher sich sogar, nach Hindurchleitung des Gases durch eine 12 Zoll lange, mit groben Kalihydratstücken gefüllte Röhre, noch zeigt, und nur einigermaßen verschwindet, wenn man es durch eine mit lockerer Baumwolle gefüllte Röhre streichen läßt, rührt, bei Gegenwart von Eisen in der Flüssigkeit, von Eisenchlorür her, das, mechanisch mit fortgerissen, in der Flamme zu metallischem Eisen reducirt und als solches auf das Porcellan abgesetzt worden ist. Ein Tropfen Salpetersäure oder Schwefelammonium entscheidet, ob der Anflug Eisen oder Arsenik sey. Ist er Eisen, so greift die Salpetersäure ihn nicht an, und das Schwefelammonium macht ihn schwarz.

Gleich Berzelius hat auch Liebig die Marsh'sche Methode dahin verbessert, daß er das arsenhaltige Wasserstoffgas durch Glühen in einem Glasrohre zur Ablagerung seines Arsenikgehaltes zwingt; und überdies hat er dieselbe Methode auf die Reduction von Schwefelarsenik angewandt. Sein Verfahren hiezu ist dieses:

Schwefelarsenik, das man, nach Berzelius's Methode, Poggendorff's Annal. Bd. XXXII.

Simon ¹⁾ hat vorgeschlagen, statt des aus gebranntem weinsauren Kalk dargestellten kohlehaltigen Kalks, Aetzkalk, bereitet aus Hydrat, zur Reduction von Schwefelarsenik anzuwenden, nämlich den ersteren auf das letztere zu legen, und sodann das Ganze zu glühen, bis dieses in Dampfform durch jenen streicht. Allein auch diese Methode hat die Unbequemlichkeit, dafs der Kalk fortgestofsen wird und oft zurückgeschoben werden mufs;

durch Schwefelwasserstoff aus den thierischen Substanzen niedergeschlagen hat, löst man in Kalilauge auf, und setzt nun essigsaures Bleioxyd hinzu, so lange, bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit Essigsäure keinen Niederschlag giebt, andererseits aber immer einen Ueberschufs vom Alkali in der Flüssigkeit bleibt. Aller Schwefel des Schwefelarseniks tritt dann an das Blei, und alles Arsenik findet sich als arsenige Säure in der Flüssigkeit. Diese wird nun mit Zink und Schwefelsäure behandelt, und das entweichende Gas durch eine enge, an einer Stelle glühende Glasröhre geleitet, worauf sich dann das Arsenik als ein schwach metallischer Ring in dem kälteren Theil der Röhre ansetzt. Selbst 0,5 Milligrm. Schwefelarsenik giebt noch ein zuverlässiges Resultat, wiewohl man auf diesem Wege nie alles Arsenik bekommt.

Als ganz zuverlässig empfiehlt L. noch folgende Methode. Man löst das Schwefelarsenik in Kalilauge, setzt dann salpetersaures Silberoxyd hinzu, so lange, bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit Essigsäure keinen gelben Niederschlag giebt (Kali mufs auch hier immer in Ueberschufs bleiben). So entsteht Schwefelsilber, und alles Arsenik bleibt als arsensaures Kali in der Flüssigkeit. Diese übersättigt man nun schwach mit Salzsäure, erhitzt sie, nachdem Chlor- und Schwefelsilber abfiltrirt worden, zum Sieden, um die freie Kohlensäure zu entfernen, und übersättigt sie dann mit Kalkwasser. Der Niederschlag, arsensaurer Kalk, wird scharf getrocknet und mit Kohlenpulver auf bekannte Weise reducirt. — Statt die Flüssigkeit mit Kalkwasser zu fällen, kann man sie auch geradezu im Wasserbade eintrocknen, den Rückstand mit Kohle mengen und glühen. — Statt des salpetersauren Silberoxyds läfst sich auch salpetersaures Kupferoxyd anwenden, nur müssen, vor der Sättigung mit Salzsäure, Schwefelkupfer und Kupferoxyd abfiltrirt werden.

1) Poggendorff's Ann. Bd. XXXIX S. 326.

auch erhält man mit ätzendem Kalk nur einen Theil des Arseniks.

Ich wende mit aller Bequemlichkeit eine lockere Kohle an, welche durch Eintauchung in eine Lösung von kohlensaurem Natron mit derselben getränkt, darauf getrocknet und in einem bedeckten Tiegel gelinde geglüht worden ist. In eine, an einem Ende zugeschmolzene Röhre von einer halben Linie inneren Durchmessers lege ich erst das Schwefelmetall, auf dieses einige, $\frac{1}{2}$ bis 1 Zoll lange Splitter dieser Kohle, packe dieselbe zusammen, und ziehe nun, vor der Kohle, die Röhre zu einer feinen Spitze aus. Zuerst erhitze ich die Kohle über einer Weingeistlampe mit doppeltem Luftzug, und dann bringe ich das Schwefelmetall in die Flamme. Das Schwefelmetall vereinigt sich erst ohne Reduction mit der Kohle; aber allmählig, bei voller Glühhitze, in welcher die Röhre erweicht und sich biegt, bildet die Kohle, auf Kosten des Schwefels im Schwefelarsenik, Schwefelnatrium, und das Arsenik sublimirt vollständig in dem ausgezogenen Theil der Röhre. Offenbar kann dieselbe Methode auch auf die arsenige Säure angewandt werden. Vor Liebig's Methode mit Kalk und Kohle hat sie indess keinen anderen Vorzug, als den, dafs die Masse still liegt, und dafs die Natronkohle jeden Augenblick innerhalb weniger Minuten in einem Platintiegel bereitet werden kann.

XIII. *Die Reduction des Schwefelarseniks durch Silberkohle; von F. F. Runge.*

Die Reduction der *arsenigen Säure* durch einen Kohlensplitter läßt nichts zu wünschen übrig. Nicht so genügend sind die Methoden, das *Schwefelarsenik* zu redu-

ciren, weil man gewöhnlich pulverförmige Gemenge anwendet, die leicht in die Höhe getrieben werden und das Experiment unsicher machen. Allem diesem weicht man aus durch die Anwendung einer *silberhaltigen Kohle*. Man kocht Kohlensplitter mit einer Auflösung von essigsaurem Silberoxyd und dampft fast bis zur Trockne ab. Hierauf trocknet man die Splitter, ohne sie abzuwaschen, und glüht sie in einer Glasröhre. So sind sie zum Gebrauch fertig, und werden eben so angewendet, wie die Kohlensplitter ohne Silber bei der Reduction der arsenigen Säure.

Silber für sich, reducirt zwar auch das Schwefelarsenik, allein das Metall sublimirt sich in kleinen Kügelchen und nicht in der Form des so charakteristischen Arsenikspiegels, wie es hier der Fall ist.

XIV. *Notiz über die Verbindung des Stickstoffs mit den Metallen, namentlich mit dem Kupfer, im Glühzustande; von C. H. Pfaff in Kiel.*

Die Versuche, welche zuerst Thénard, und besonder später Despretz (Poggendorff's Annalen, Bd. X S. 296) über die *Veränderungen*, welche die Metalle, besonders *Eisen* und *Kupfer*, sobald *Ammoniakgas* über dieselben, wenn sie im glühenden Zustande sich befinden, geleitet wird, erleiden, sind den Chemikern hinlänglich bekannt. Despretz glaubte durch die von ihm in dieser Hinsicht eigenthümlich angestellten Versuche es außer Zweifel gesetzt zu haben, dafs diese Veränderungen von einer wirklichen Aufnahme des *Stickstoffs* durch diese Metalle abhängen. Berzelius, nachdem er Despretz's Versuche kurz erzählt (Lehrbuch

der Chemie, 1833, Bd. II S. 335) äußert sich, daß Despretz's Untersuchung viel zu wünschen übrig lasse, daß aber jedenfalls diese Materie ein interessanter Gegenstand für neue und gründliche Untersuchungen sey.

Es schien mir noch ein anderer Weg als der von Despretz eingeschlagene vorhanden zu seyn, um die Aufnahme des *Stickstoffs* durch gewisse Metalle, wenn sie sich im glühenden Zustande befinden, zu beweisen. Es ist nämlich bekannt, daß das *Ammoniakgas*, wenn es in seine Bestandtheile zerlegt wird, in ein Gemenge von *Stickgas* und *Wasserstoffgas* zerfällt, das dem Volumen nach aus 1 Volumen des ersteren und 3 Volumen des letzteren besteht. Bei Zerlegung des Ammoniakgases, wie es durch das Streichen über glühende Metalle bewirkt wird, muß sich demnach dasselbe Verhältniß von Wasserstoffgas und Stickgas finden, wenn der Stickstoff von den Metallen nicht absorbiert wird, und die merkwürdige Veränderung, welche sie in ihren Eigenschaften erfahren, nicht von der Aufnahme von Stickstoff herrührt; im entgegengesetzten Falle muß sich ein vergrößertes Verhältniß von *Wasserstoffgas* gegen das *Stickgas* ergeben. Der Versuch erfordert allerdings viele Sorgfalt und Vorsicht. Ich zog den Kupferdraht dem Eisendrahte vor, um jede Ungewißheit, welche durch die Zersetzung eines kleinen Antheils Wasserdampf, der dem Ammoniakgas noch beigemischt gewesen seyn könnte, zu beseitigen. Zu dem Versuche, der wiederholt angestellt ward, wurden gute Porcellanröhren ausgewählt, in welche eine beträchtliche Länge aufgerollten Kupferdrahts von 1 Par. Linie Dicke gesteckt wurde. Das Ammoniakgas wurde aus Salmiak durch gebrannten Kalk entwickelt und über scharf geglühtes Aetzkali geleitet, und die Porcellanröhre an ihrem anderen Ende durch eine rechtwinklich gebogene Röhre mit einer Woulf'schen Flasche verbunden, in welcher Wasser vorge-schlagen war, um das unzersetzt gebliebene Ammoniak-

gas zu absorbiren. Der Versuch wurde mehrere Stunden fortgesetzt, um eine große Menge Ammoniakgas zu zersetzen. Das übergehende Gas wurde in getrennten Portionen aufgefangen. Nach beendigtem Versuche zeigte sich der Kupferdraht mit den schönsten Regenbogenfarben spielend, und die am meisten veränderten Portionen desselben waren in hohem Grade zerreiblich. Die Analyse des übergegangenen Gases geschah durch ein sehr gutes Volta'sches Eudiometer, das $\frac{1}{100}$ des Volumens des Gases noch sehr genau anzeigte. Das Gas war erst zur Untersuchung gezogen, nachdem ein beträchtlicher Theil, welchem die atmosphärische Luft der Gefäße beigemischt seyn mußte, übergegangen war.

Folgendes waren die Resultate dreier Gasportionen, in der Folge der Zeit, in welcher sie übergegangen waren, geordnet:

Erste Portion. 400 Volume wurden mit 200 Volume Sauerstoffgas verpufft. Der Rückstand betrug 200 Vol. Es waren demnach 400 Vol. verschwunden, von denen $266\frac{2}{3}$ auf Rechnung des Wasserstoffgases kommen, so daß demnach jene 400 Vol. des analysirten Gases nur $266\frac{2}{3}$ Wasserstoffgas enthalten. Aus den folgenden Versuchen läßt sich schließen, daß dieser ersten Portion noch ein Theil atmosphärischer Luft der Gefäße beigemengt war.

Zweite Portion. Es wurden 300 Vol. des übergegangenen Gases mit 300 Vol. Sauerstoffgas verpufft. Der Rückstand betrug nur 213, und es waren demnach 387 Vol. verschwunden, von denen auf Rechnung des Wasserstoffgases 258 kommen. Jene 300 Vol. des zerlegten Gases hätten, wenn sie nach dem Verhältnisse von 3 : 1 aus Wasserstoffgas und Stickgas zusammengesetzt gewesen wären, nur 225 Vol. Wasserstoffgas und 75 Stickgas enthalten sollen; es war demnach ein Ueberschuß von 33 auf 300, und das Stickgas betrug, statt $\frac{1}{4}$, kein volles Siebentel.

Dritte Portion. Es wurden abermals 300 Vol. des übergegangenen Gases mit 300 Vol. Sauerstoffgas verpufft. Der Rückstand betrug 210 Vol., wovon demnach 390 Vol. verschwanden. Von diesen kommen auf Rechnung des Wasserstoffgases 260, was einen beinahe gleichen Verlust an Stickgas wie in der zweiten Portion anzeigt. Da der Ueberschuß an Wasserstoffgas nicht wohl einer Zersetzung von Wasserdämpfen zugeschrieben werden kann, indem bekanntlich das Wasser durch glühendes Kupfer nicht zersetzt wird, auch für Austrocknung des *Ammoniakgases* die nöthige Sorge getragen worden war, so bleibt keine andere Erklärung übrig, als daß die Verwandtschaft des Kupfers durch starke Glühhitze hinlänglich gesteigert wird, um wirklich Stickstoff aufzunehmen, von dessen Aufnahme auch jene merkwürdigen physischen Veränderungen abhängen, welche Thénard zuerst beobachtet, und Despretz genauer bestimmt hat, dessen Resultate hierdurch auf einem anderen Wege ihre Bestätigung gefunden haben.

XV. *Beschreibung zweier Apparate zur Bestimmung der Dämpfe der Fumarollen und der in den Mineralwässern enthaltenen Kohlensäure; vom Dr. Hermann Abich.*

Eigene Erfahrung hat mich die Schwierigkeit kennen gelehrt, mit denen die scheinbar so leicht auszuführenden Untersuchungen der elastischen Flüssigkeiten verbunden sind, welche den *Fumarollen* der Solfataren, so wie dem Inneren der vulkanischen Cratere im Laufe ihrer periodischen Eruptionerscheinungen entsteigen. Durch vielfache Versuche überzeugt, daß die Hauptbedingung bei diesen Untersuchungen, beliebige Quantitäten der zu

prüfenden Gase an jeder Stelle mit Leichtigkeit und insbesondere vollkommen *frei* von atmosphärischer Beimengung aufzufangen, mit Anwendung der bisher zu diesem Endzweck beschriebenen Mittel nicht vollständig zu erreichen ist, kam ich zur Zusammenstellung eines Apparates, der jene Bedingungen zu meiner Zufriedenheit erfüllte. — Die Einfachheit seiner Zusammenstellung, so wie die Leichtigkeit und Schnelle vermittelt desselben, ohne weitere Umwege, sichere qualitative Resultate zu erhalten, sind Eigenschaften, welche eine nähere Beschreibung an diesem Orte vielleicht rechtfertigen dürften. Die Vorrichtung ist folgende: — Eine Flasche von starkem Glase und möglichst cylindrischer Form, Fig. 9 Taf. I, wird unmittelbar über dem Boden durchbohrt und die Oeffnung mit einem genau passenden Kork verschlossen, durch welchen ein, nach Angabe der Figur gebogenes, luftdicht eingefügtes Glasrohr *a* im Inneren der Flasche ausmündet. Die obere Krümmung des Rohres befindet sich in gleichem Niveau mit dem unteren Theile des Korkes, der den Hals der Flasche gleichfalls luftdicht verschließt und von dem offenen Rohre *b* durchsetzt wird, welches bis zum Boden der Flasche hinabreicht. Oben ist dasselbe gekrümmt und zur Aufnahme einer beliebigen Verlängerungsröhre mit Cautschuck versehen. Vermittelt dieser Vorrichtung wird es möglich, die Dämpfe auch solcher Localitäten schnell und sicher aufzufangen, welche, wie dies so häufig der Fall ist, nur ein momentanes Annähern, keinesweges aber einen längeren Aufenthalt und unmittelbare Anwendung der, wenn auch noch so gut verwahrten Hände gestatten. Nachdem man den mit Wasser oder Quecksilber gefüllten Apparat, in möglichster Nähe des Emanationspunktes der zu untersuchenden Dämpfe, eine passende Unterlage gegeben, und das, so tief und dicht als möglich in das Innere der Fumarolle gesenkte Verlängerungsrohr *c* selbst eine Zeit lang dem Durchzuge der Dämpfe

ausgesetzt hat, wird dasselbe mittelst des Cautehuck-
röhrchens mit dem Rohre *b* in luftdichte Verbindung
gesetzt. Durch bloßes Umdrehen und Heruntersinken
des vorerwähnten Rohres *a* wird nun der Eintritt der
Dämpfe in die Flasche schnell vermittelt, der durch Wie-
deraufrichtung des Rohres nach Belieben zu hemmen ist.
Sorgt man dafür, die absperrende Flüssigkeit nicht all-
zusehr zu vermindern, so bleibt der Apparat nach der
Trennung vom Rohre *c*, auch bei starker Bewegung,
vermöge des, bis auf den Boden der Flasche reichen-
den Rohres *b* doch vollkommen geschlossen. — Ist die
Flasche kalibriert, und hat man sich nur mit einem klei-
nen pneumatischen Apparat, bestehend in einer der Form
und Gröfse der Flasche zweckmäfsig angepaßten hölzer-
nen Kapsel, versehen, so ist ersichtlich, wie man mit
Leichtigkeit und mit Anwendung einer sehr geringen
Menge Quecksilber, mittelst zuvor in die Flasche ge-
brachten kaustischen Alkalis, den etwaigen Gehalt an Koh-
lensäure z. B. *selbst quantitativ* auf der Stelle bestim-
men kann, indem man nur nöthig hat das Rohr *a* nahe
am Kork unter Quecksilber abubrechen, um die Ab-
sorption der Kohlensäure wahrnehmen zu können, de-
ren Volum durch die kalibrierte Flasche sogleich ange-
zeigt wird. Entsprechender für die *qualitative* Untersu-
chung der Gasgemenge wird der Apparat aber durch An-
wendung präcipitirender Flüssigkeiten, die man zur Ab-
sperrung anwendet und leicht in besonderen Fläschchen
mit sich führen kann. Da man es in seiner Gewalt hat,
die absperrende Flüssigkeit, so oft man will, wieder in
die kalibrierte Flasche zu bringen und *bestimmte* Gas-
mengen auf das Neue hindurch zu leiten, so dürfte eine
spätere, mit leichten Mitteln zu bewerkstellende Ab-
sonderung und Bestimmung des gewonnenen Niederschla-
ges auch wohl für annähernde Schlüsse auf den quanti-
tativen Gehalt gewisser Gase in einem gegebenen Volum
des Gemenges nicht ganz unbrauchbar erscheinen.

Ich habe mich mit Hülfe dieses einfachen Apparates sehr oft von dem Vorhandenseyn, selbst der kleinsten Mengen von Kohlensäure, Salzsäure, Schwefel- und Hydrothionsäure an solchen Orten überzeugt, wo eine der gewöhnlichen Auffangungsmethoden durchaus zu keinem sicheren Resultate geführt haben würde, und glaube deshalb die Anwendung desselben, namentlich dem reisenden Geologen empfehlen zu können, der selten complicirtere Apparate mit sich zu führen im Stande ist. Zwei bis drei, in der beschriebenen Art vorgerichtete Flaschen, einige schon im Voraus eingepafste Reservörhren von verschiedener Stärke und in feine Spitzen ausgezogen, die sich nach Bedürfnifs durch Abbrechen leicht erweitern, so wie mit dem Löthrohr verschliessen lassen, eine Flasche mit destillirtem oder Regenwasser und geringe Mengen concentrirter Lösungen der nöthigen Reagenzien, sind in der Regel vollkommen genügend, und können ohne grofse Schwierigkeiten überall mitgeführt werden, wo günstige Umstände für dergleichen Untersuchungen ein reiches Feld versprechen.

Aus denselben Motiven, welche mich zur Mittheilung des erwähnten Apparates veranlafsten, glaube ich die Beschreibung eines zweiten hinzufügen zu dürfen, von dem mir die Erfahrung gleichfalls bewiesen hat, dafs er die Aufgabe, auf möglichst schnelle und einfache Weise den Gehalt an freier Kohlensäure in besonders reich damit versehenen Mineralwässern, mit Vermeidung jedes Verlustes während der Manipulation, zu bestimmen, wenn auch nicht gänzlich frei von jedem Mangel, doch noch immer entsprechend genug löst, um seine Anwendung auf flüchtigen Reisen empfehlenswerth zu machen.

Ein möglichst fein kalibrirter Cylinder von wenigstens 10 Kubikzoll Inhalt wird durch einen sorgfältig ausgewählten Kork luftdicht verschlossen, in welchen zwei enge Glasröhren *a* und *b*, Fig. 10 Taf. I, gleichfalls luftdicht eingepafst sind. Die offene Röhre *b* ist unmit-

telbar über dem Korke abgeschnitten, und reicht mit ihrer unteren Oeffnung bis auf den Boden des Cylinders hinab. Die zweite Röhre *a*, von etwa gleicher Länge, muß, ihrer Bestimmung gemäß, im Korke auf und nieder zu schieben seyn. Die Anwendung des Apparats, vermittelt eines die Kohlensäure präcipitirenden Reagenz, ergibt sich nun leicht. Nachdem durch einen vorläufigen Versuch ermittelt worden, in welcher Menge und Verdünnung eine schon im Voraus präparirte Mischung von Chlorbaryum und Ammoniak anzuwenden ist, um einem, dem Inhalte des Cylinders gleichkommenden Volum des zu untersuchenden Wassers alle Kohlensäure zu entziehen, wird eine, zur gänzlichen Ausfällung der Kohlensäure etwas *mehr* als hinreichende Quantität jenes Reagenz in den Cylinder gebracht, und der Stand dieser Flüssigkeit in demselben genau angemerkt. Das Rohr *a* wird hierauf bis zu einiger Entfernung seiner unteren Mündung von dem Pfropfen in die Höhe gezogen (Fig. 10 Taf. I), und der Apparat, durch Gewichte beschwert, hierauf schnell bis an die obere Mündung des Rohres *a* in die Quelle gesenkt. Nachdem der Cylinder sich bis zu dem Punkte, wo die aufsteigende Flüssigkeit die Röhre *a* verschließt, gefüllt hat, und die vorhandene Kohlensäure auf diese Weise mit Vermeidung jedes Verlustes durch Entweichung im Innern der Quelle selbst vollständig gefällt ist, wird der Apparat heraufgezogen. Ist man mit Trichter und Papier versehen, so läßt sich das gewonnene Präcipitat, welches die sämtliche Kohlensäure enthält, die sowohl im freien als gebundenen Zustande in einem, vermittelt des kalibrierten Cylinders direct bestimmbaren Volum des Wassers enthalten war, sogleich filtriren, und kann so für die weitere Untersuchung (in einem Kastellglase mit eingeriebenem Stöpsel) aufbewahrt und mitgenommen werden.

Einer später, mit hinreichender Quantität desselben Wassers anzustellenden Analyse muß es natürlich vor-

behalten bleiben, den Gehalt desselben an einfachen und doppelten Carbonaten besonders auszumitteln, und die demselben entsprechende Kohlensäuremenge von jenem Niederschlage in Abrechnung zu bringen.

XVI. *Künstlicher Rubin.*

Vor einigen Monaten überreichte Hr. Gaudin der Pariser Academie eine Notiz, in der derselbe anzeigte, daß es ihm geglückt sey, Rubin im Großen zu erzeugen. Diese Notiz, in welcher jedoch das Verfahren nur angedeutet war, wurde den HH. Berthier und Becquerel zur Prüfung übergeben, und dieselben erstatteten darüber neuerlich folgenden Bericht.

Zur Darstellung rubinähnlicher Substanzen gebraucht Hr. Gaudin ein Löthrohr aus einem Stück, gebildet aus zwei concentrischen hohlen Cylindern von Platin, von denen das eine mit einem seiner Enden zu einem Behälter voll Sauerstoffgas, und das andere zu einem Behälter mit Wasserstoffgas führt, während die beiden anderen Enden, zur besseren Vermischung der Gase, mit convergirenden Oeffnungen versehen sind ¹⁾).

Seit langer Zeit weiß man, daß Thonerde vor dem Knallgasgebläse schmilzt, aber Niemand vor Hrn. Gaudin hat gesucht, diese Erde in Kügelchen von mehreren Millimetern Dicke zu schmelzen. Als er ein Stück Kali-Alaun der Wirkung seines Löthrohrs aussetzte, erhielt er eine vollkommen runde und klare Kugel. Da indess das Platinrohr an mehreren Punkten durchbohrt und geschmolzen war, so hatte er nach dem Erkalten, statt einer klaren Kugel, ein trübes Sphäroid, das inwendig

1) Der Apparat scheint also dem Daniell'schen Hahne (Annalen, Bd. XXVIII S. 635) ähnlich zu seyn.

mit kubischen oder rhomboëdrischen Krystallen ausgekleidet war. Diese Krystalle ritzten Bergkrystall, Topas, Granat, Spinell; sie verhielten sich also, was Härte betrifft, wie gewöhnlicher Rubin. Sie schienen bloß aus Thonerde zu bestehen, da das Kali bei der hohen Temperatur, welcher der Alaun ausgesetzt wurde, verfliegt.

Mit einem noch stärkeren Apparat, als der erstere, wiederholte er den Versuch mit einem Gemenge von Ammoniak-Alaun und 4 bis 5 Tausenteln chromsauren Kalis, nachdem er dieses Gemenge zuvor geglüht und zu einem Schälchen geformt hatte, um durch Richtung der Flamme auf den concaven Theil den größten Effect hervorzubringen. In wenig Augenblicken war die innere Fläche dieses Schälchens mit schön rubinrothen, schwach durchsichtigen Kügelchen bekleidet, von denen einige die Form und die Spaltbarkeit des Rubins besaßen.

Hr. Malaguti, der diese Kügelchen zerlegte, fand sie zusammengesetzt aus 97 Kieselerde, 1 Chromoxyd, und 2 Kieselerde und Kalk, also dem Rubin analog ¹⁾.

Bei den Versuchen, welche die HH. B. und B. neuerdings mit beiwohnten, bediente sich Hr. Gaudin nur einer mit Sauerstoffgas gespeisten Alkohollampe. Sie fanden die von ihm angegebenen Thatsachen richtig. (*Compt. rend.* 1837, II, p. 325.)

1) Ausführlicher ist die Analyse in den *Compt. rend.* 1837, I p. 999 angegeben. Es sey daraus nur bemerkt, daß Hr. Malaguti ausdrücklich versichert, kein Kali in dem künstlichen Rubin gefunden zu haben. Die analysirte Probe wog 0,187 Grm.

XVII. *Nephelin in Sachsen.*

Bei der Stadt Löbau in der sächsischen Ober-Lausitz fand ich im Herbste v. J. ein krystallinisch-körniges, aus Nephelin, Augit und Magneteisen bestehendes Gestein, das den größeren Theil des Löbauer Berges bildet, und nur am westlichen und nordwestlichen Abhange desselben durch dichten, festen Basalt und Olivin ersetzt wird. Unter den drei vollkommen deutlich unterscheidbaren Gemengtheilen dieses sehr ausgezeichneten Dolerits erschien der Nephelin an mehreren Punkten des Berges sogar als der vorherrschende, selten dagegen krystallisirt, obwohl ich auch mehrere ganz ausgebildete Krystalle desselben von 1 bis 2 Linien Länge, die sechsseitige Säule mit gerade angesetzter Endfläche, in Drusenräumen auffand. Der Nephelin ist hier theils graulichweiß und durchscheinend, theils grünlichweiß oder lichtbräunlich, und in letzterem Falle weniger durchscheinend; der Augit stets dunkelschwarz und am häufigsten krystallisirt. Das Magneteisen dagegen erscheint meist nur untergeordnet, seltner angehäuft, immer aber stark glänzend mit metallischem Glanze. Abgesehen von dem Vorhandenseyn der für Nephelin so bezeichnenden Krystallform läßt auch das Undurchsichtigwerden durchsichtiger Splitter in Salpetersäure, das Gelatiniren in erhitzter Chlorwasserstoffsäure, endlich die der des Feldspaths gleichkommende Härte über die Richtigkeit der Bestimmung unseres Gemengtheils im Dolerit als Nephelin keinen Zweifel. — Sonst habe ich den Nephelindolerit an keinem anderen Punkte der Ober-Lausitz mehr vorgefunden.

T. E. Gumprecht.

XVIII. *Ueber die Ausdehnbarkeit der Luft.
Briefliche Notiz an den Herausgeber.*

— In Bezug auf Rudberg's Bestimmung des Ausdehnungs-Coëfficienten der atmosphärischen Luft (Annalen, Bd. XXXI S. 271) nehmen Sie vielleicht von folgender Bemerkung Notiz. In den *Tabulis Regiomontanis* (p. LX) giebt Bessel an, er habe aus den Beobachtungen von 56 Sternen, deren Zenithdistanzen 60° überstiegen, den Ausdehnungs-Coëfficienten $= 0,36438$ gefunden. Rudberg giebt für denselben die Gränzen 0,364 und 0,365. Doch muß ich noch bemerken, daß Bessel an der angezogenen Stelle seinen Coëfficient als einem mittleren Feuchtigkeitszustande der atmosphärischen Luft entsprechend bezeichnet. —

Berlin.

F. Strehlke.

XIX. *Darstellung des Aconitin. Briefliche Mittheilung vom Hrn. T. Morson in London.*

Das Aconitin ist in England in vielen sehr verzweifelten Fällen des *Tic douloureux* mit großem Erfolg angewandt worden, und zwar in Form einer Salbe, bestehend aus einem Gran des Alkaloïds und sechszig Gran Schmalz, mit welcher die leidenden Theile 10 bis 15 Minuten lang gerieben wurden.

Man bereitet dieses Alkaloïd am besten, wenn man das alkoholische Extract der trocknen Wurzel mit verdünnter Säure (z. B. Schwefelsäure) behandelt, um das fette Oel abzusondern. Darauf setzt man zu der sauren

Lösung so viel Ammoniak, daß sie ein wenig alkalisch reagirt. Das Aconitin schlägt sich nun nieder, und bedarf zu seiner ferneren Reinigung nichts als einer Auflösung in Aether und einer Behandlung mit Thierkohle in der gewöhnlichen Weise. Hitze ist bei dem ganzen Proceß zu vermeiden. Im Zustande der Reinheit ist das Aconitin vollkommen weiß, so gut wie unlöslich in Wasser, löslich aber in Alkohol, Aether und Säuren. Die Menge, in der man es aus der Wurzel erhält, ist sehr gering.

XX. *Vorrichtung zur Darstellung Newton'scher Ringe.*

Man nehme zwei Scheiben von dünnem Tafelglase (*Dutch plate*), etwa sechs bis acht Zoll im Durchmesser haltend, und vergolde die eine auf einer Seite ringsum einen Viertelzoll breit, vom Rande gerechnet, durch einfach aufgelegtes Blattgold; dann lege man die Platten so auf einander, daß der Goldring dazwischen kommt, und presse sie nun in der Mitte gegen einander, mittelst einer Schraube, die, einem Stifte gegenüber, in einem um die Platten geschobenen Rahmen von Eisen oder Messing angebracht ist. Dadurch kommen die Glasplatten in der Mitte zur gegenseitigen Berührung, während sie vom Rande ringsum nur durch die Dicke eines Goldblatts getrennt bleiben. Man hat also zwei Kugelflächen von sehr großem Radius, und muß demnach bei etwas schief einfallendem Licht die Ringe in großer Vollkommenheit sehen. (Ritchie in *Mag. Ser. III T. X p. 183.*)

Berichtigungen zum Heft 8.

Im Aufsatz von E. Simon. S. 569 Z. 12 v. u. statt: alkalische Extract. l. alkoholische Extract.

Im Aufsatz von Thaulow. S. 639 Z. 8 v. u. statt: kohlensauren Eisenoxyd l. kiesel-sauren Eisenoxyd.